Química Física

Datos generales y constantes fundamentales

Cantidad	Símbolo	Valor	Potencia de diez	Unidades
Velocidad de la luz	c	2.997 924 58*	10^{8}	$m\ s^{-1}$
Carga elemental	e	1.602 177	10^{-19}	C
Constante de Faraday	$F = N_A e$	9.648 53	10^{4}	$C\ mol^{-1}$
Constante de Boltzmann	k	1.380 66	10^{-23}	$J\ K^{-1}$
Constante de los gases	$R = N_A k$	8.314 51		$J\ K^{-1}\ mol^{-1}$
		8.314 51	10^{-2}	$L\ bar\ K^{-1}\ mol^{-1}$
		8.205 78	10^{-2}	$L\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}$
		6.236 40	10	$L\ Torr\ K^{-1}\ mol^{-1}$
Constante de Planck	h	6.626 08	10^{-34}	J s
	$\hbar = h/2\pi$	1.054 57	10^{-34}	J s
Número de Avogadro	N_A	6.022 14	10^{23}	mol^{-1}
Unidad de masa atómica	u	1.660 54	10^{-27}	kg
Masa				
electrón	m_e	9.109 39	10^{-31}	kg
protón	m_p	1.672 62	10^{-27}	kg
neutrón	m_n	1.674 93	10^{-27}	kg
Permitividad en el vacío	$\varepsilon_0 = 1/c^2 \mu_0$	8.854 19	10^{-12}	$J^{-1}\ C^2\ m^{-1}$
	$4\pi\varepsilon_0$	1.112 65	10^{-10}	$J^{-1}\ C^2\ m^{-1}$
Permeabilidad en el vacío	μ_0	4π*	10^{-7}	$J\ s^2\ C^{-2}\ m^{-1}$ ($= T^2\ J^{-1}\ m^3$)
Magnetón				
Bohr	$\mu_B = e\hbar/2m_e$	9.274 02	10^{-24}	$J\ T^{-1}$
nuclear	$\mu_N = e\hbar/2m_p$	5.050 79	10^{-27}	$J\ T^{-1}$
valor g	g_e	2.002 32		
Radio de Bohr	$a_0 = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/m_e e^2$	5.291 77	10^{-11}	m
Constante de estructura fina	$\alpha = \mu_0 e^2 c/2h$	7.297 35	10^{-3}	
	α^{-1}	1.370 36	10^{2}	
Constante de segunda radiación	$c_2 = hc/k$	1.438 77	10^{-2}	m K
Constante de Stefan-Boltzmann	$\sigma = 2\pi^5 k^4/15h^3 c^2$	5.670 51	10^{-8}	$W\ m^{-2}\ K^{-4}$
Constante de Rydberg	$\mathcal{R} = m_e e^4/8h^3 c\varepsilon_0^2$	1.097 37	10^{5}	cm^{-1}
Aceleración en caída libre	g	9.806 65*		$m\ s^{-2}$
Constante gravitatoria	G	6.672 59	10^{-11}	$N\ m^2\ kg^{-2}$

* Valor exacto.

Relaciones útiles

Para 298.15 K

RT	2.4790 kJ mol^{-1}	
RT/F	25.693 mV	
$RT \ln 10/F$	59.160 mV	
kT/hc	207.23 cm^{-1}	
kT/e	25.693 meV	
$V_m^{\ominus}$	2.4790×10^{-2} m^3 mol^{-1}	24.790 L mol^{-1}

Factores de conversión

1 eV	$1.602\,18 \times 10^{-19}$ J
	96.485 kJ mol^{-1}
	8065.5 cm^{-1}
1 cal	4.184* J
1 atm	101.325* kPa
	760* Torr
1 cm^{-1}	1.9864×10^{-23} J
1 D	$3.335\,64 \times 10^{-30}$ C m
1 Å	10^{-10} m*

* Valor exacto

Relaciones matemáticas

$\pi = 3.141\,592\,653\,59 \ldots$

$e = 2.718\,281\,828\,46 \ldots$

$\ln x = (\ln 10) \log x = (2.302\,585 \ldots) \log x$

$$\frac{dx^n}{dx} = nx^{n-1}$$

$$\int x^n \, dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + \text{constante}$$

$$\int \frac{1}{x} \, dx = \ln x + \text{constante}$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} \, dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

Prefijos

z	a	f	p	n	μ	m	c	d	Da	k	M	G	T
zepto	atto	femto	pico	nano	micro	mili	centi	deci	deca	kilo	mega	giga	tera
10^{-21}	10^{-18}	10^{-15}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^{1}	10^{3}	10^{6}	10^{9}	10^{12}

Química Física

Sexta edición

P.W. Atkins

Profesor de Química de la Universidad de Oxford y Titular del Lincoln College

Traducido por

Carlos M. Muller Jevenois

Catedrático de Química Física

Maria Sarret i Pons

Profesora Titular de Química Física

Francesc Mas i Pujadas

Profesor Titular de Química Física

Universidad de Barcelona



Ediciones Omega, S.A.

Plató, 26 - 08006 Barcelona

La edición original de esta obra ha sido publicada en inglés por Oxford University Press, Oxford, Reino Unido, con el título

PHYSICAL CHEMISTRY Sixth edition

ISBN 84-282-1181-7
Depósito legal B. 30.061-1999
Printed in Spain
A&M Gràfic, s.l.

Prólogo

Al preparar esta edición he sido consciente de la necesidad de conservar el rigor de las anteriores, pero también de hacer un texto más asequible. He querido seguir la pista de la siempre cambiante química física sin generar un texto sobredimensionado pero proporcionando una visión autorizada del corpus de esta materia, en su mayoría invariable. Como es natural, he aprovechado la oportunidad que proporciona cada nueva edición para reescribir el texto a todos los niveles de presentación. Las alabanzas recibidas por las últimas ediciones no las he considerado suficientes como para no intentarlo de nuevo.

Las estrategias pedagógicas han sido ampliamente revisadas. Cada capítulo retiene la *Sinopsis* que iniciaba los capítulos en la quinta edición, pero ahora es más reducida. La estructura conceptual de cada capítulo se resume al final con la lista de *Ideas clave*, acompañadas de las casillas de comprobación, que han de servir para dominar o, al menos, para familiarizarse con los conceptos. Ahora, las secciones de *Lecturas adicionales* están al final de cada capítulo para complementarlo, y en ellas proporciono tanto referencias recientes, como los textos más autorizados y las fuentes de datos. Además de los numerosos *Ejemplos* resueltos, cada uno con la sección *Método* para centrar las ideas y acompañado por un ejercicio de *Autoevaluación*, ahora se han incluido diversas *Ilustraciones*. Estos sucintos apartados proporcionan una demostración simple de cómo utilizar una ecuación (los estudiantes siempre parecen tener problemas con las unidades) y ayudan a realizar un cálculo sin la complejidad y la pompa de un *Ejemplo* resuelto. Algunas de las *Ilustraciones* están también acompañadas por *Autoevaluaciones*.

En las secciones de *Ejercicios* y *Problemas* del final de cada capítulo también hay innovaciones importantes. Se mantiene la idea de dos categorías distintas: un *Ejercicio* es una aplicación directa de un concepto del texto, mientras que un *Problema* es más complejo y puede estar basado en la bibliografía. Además de los problemas cuyos datos pueden proceder de la bibliografía, ahora existe una sección adicional proporcionada por Carmen Giunta y Charles Trapp cuyos problemas están basados explícitamente en ella. Siempre ha sido un problema cómo proporcionar las soluciones para este texto en el *Solutions Manual:* a algunas personas les gustarían las soluciones a todos los *Ejercicios* y *Problemas*, mientras que otras consideran que sólo la mitad deberían estar resueltos. En un intento de complacer a ambos, he doblado prácticamente el número de *Ejercicios*, introduciendo un nuevo *Ejercicio* parecido a cada uno de los ya existentes. Las soluciones de los ejercicios "a" están recogidas, como antes, en el *Student's Solutions Manual*, mientras que las soluciones de los "b" solamente figuran en el nuevo *Instructor's Solutions Manual*. Las soluciones a los problemas están divididas aproximadamente por un igual entre el *Student's Manual* y el *Instructor's Manual*.

Existe un punto adicional concerniente a los *Problemas*. Además de sugerir la eliminación de algunos problemas y de reemplazarlos por otros, Charles Trapp ha colaborado con Marshall Cady en el desarrollo de una serie de problemas que se encuentran al final de cada Parte. Estos *Microproyectos* están diseñados para aplicar los conocimientos de todos los capítulos de cada Parte y utilizar datos bibliográficos. Los *Microproyectos* intentan ser útiles en la revisión del material de cada Parte del texto y también proporcionar algunas aplicaciones interesantes. Algunos requieren técnicas numéricas estimulantes, tales como regresiones no lineales, soluciones iterativas de un conjunto de ecuaciones acopladas, integración y diferenciación numérica y diversos procedimientos gráficos. Por tanto, es altamente recomendable resolverlos utilizando *software* matemático como MathCad, Mathematica o algún programa similar.

Otro cambio obvio, aparte del diseño, es la remodelación total del material gráfico. Los productores del *software* gráfico que utilizo (Corel) producen nuevas versiones a una velocidad más del doble de la que yo tardo en hacer una nueva edición de este texto, de manera que en cada nueva revisión estoy tentado de utilizar las nuevas oportunidades que proporcionan las nuevas versiones. Mi gusto también cambia con los años, de manera que he vuelto a dibujar las ilustraciones y he añadido algunas nuevas. El segundo color se ha utilizado de una forma más extensa y racional. A grandes rasgos, el color denota un componente más abstracto de la ilustración mientras que el negro es más cercano a la realidad.

Los contenidos de los capítulos han sufrido una revisión considerable. Los subtítulos se han numerado para poder especificarlos de forma más precisa. La *Introducción y orientación* ("Capítulo 0") se ha vuelto a escribir con un cambio de filosofía. Ahora la utilizo para introducir alguno de los conceptos fundamentales, tales como la distribución de Boltzmann, de manera que las *Interpretaciones moleculares* pueden resultar más interesantes. Estas *Interpretaciones*, que fueron introducidas en la quinta edición, se han extendido en la presente edición, ya que enriquecen la presentación de la termodinámica y ayudan a los lectores que desean recalcar pronto los conceptos cuánticos.

Ha habido bastantes cambios en el contenido de los capítulos, en buena medida consecuencia de la introducción de la *Información adicional* al mismo texto. Ahora, las secciones de *Información adicional* proporcionan material básico de importancia global (tales como mecánica clásica o diferenciación parcial), más que ser apéndices de capítulos individuales. Así, el Capítulo 1 (gases) ahora incluye una discusión completa de teoría cinética y colisiones y el Capítulo 10 (electroquímica) incluye una explicación de la teoría de Debye-Hückel. También he redistribuido las materias entre capítulos: las superficies líquidas han pasado al Capítulo 6 (sustancias puras) y los coloides al Capítulo 23 (macromoléculas) en lugar de incluirlas, como en la quinta edición, en las superficies sólidas (Capítulo 28) su lugar lógico pero pedagógicamente delicado.

La reorganización de las otras materias (tales como la recolocación de los procesos adiabáticos en el Capítulo 4) se ha hecho para evitar cierto grado de repetición y también para ahorrar espacio. He intentado ganar algún espacio adoptando un estilo de presentación más sucinto donde he creído que podía ser aceptable. Espero que mis lectores sabrán justificar la longitud del texto actual por la abundancia de ayudas pedagógicas y materia al final de cada capítulo, en un intento de ayudar al estudiante de todas las maneras posibles.

Finalmente, me gustaría recalcar que la distribución central del texto, la división en tres partes y el orden de los capítulos que ha permanecido inalterado en todas las ediciones es más una especie de marca de fábrica que una estructura rígida. Sé que muchos profesores tienen puntos de vista diferentes acerca del orden a seguir para presentar mejor los conceptos. Siempre he tenido cuidado en presentar las materias de una forma flexible y sé por experiencia que los profesores no tienen dificultad en adaptar el texto a sus preferencias. Esta edición les debería complacer incluso más que las anteriores por la reorganización realizada de la materia y el gran número de subtítulos.

Existen dos suplementos para este texto. El *Student's Solution Manual* ha sido completamente revisado y contiene las soluciones completas de los *Ejercicios* "a" y de la mitad de los problemas. El *Instructor's Solution Manual* es nuevo para esta edición y, como se ha mencionado anteriormente, contiene las soluciones completas de los *Ejercicios* "b" y de la otra mitad de los problemas. Las personas interesadas en estos suplementos pueden solicitarlos a la editorial inglesa: Oxford University Press, Great Clarendon Street, Oxford OX2 6DP, Reino Unido.

Aquí finaliza la descripción de esta nueva edición. Este trabajo no habría sido posible si no hubiera recibido tan buenos consejos, tanto solicitados como no. Intento agradecer las sugerencias individuales en el mismo momento de recibirlas y siento no poder agradecerlas públicamente aquí. Espero que sus autores se den cuenta de que forman parte de la esencia de este texto. Muchos de ellos han sido consultados específicamente durante la preparación de esta edición y me gustaría dar las gracias a todos los que figuran en la página vii.

Como tercera componente en la producción de un texto, siendo las dos primeras el autor y los asesores, me gustaría dar las gracias a mis editores por su consejo y respaldo a lo largo de las fases de planificación, ejecución y producción de este inmenso y absorbente proyecto.

P.W.A.

Agradecimientos

Sra. Susmita Acharya Cardinal Stritch College
Profesor David Andrews University of East Anglia
Profesor Russell G. Baughman Truman State University
Dr. A.J. Blake University of Nottingham
Profesor Michael Blandamer University of Leicester
Dr. Gary Bond University of Central Lancashire
Dr. Colin Boxall University of Central Lancashire
Dr. Wendy Brown University of Cambridge
Dr. Priscilla C. LeBrun Ashland University
Dr. J.N. Chácon University of Paisley
Profesor M.A. Chesters University of Nottingham
Profesor A.L. Cooksy University of Mississippi
Dr. Alan Cooper University of Glasgow
Dr. Terence Cosgrove University of Bristol
Dr. George Davidson University of Nottingham
Profesor Ronald J. Duchovic Indiana University Purdue University Fort Wayne
Dr. Andrew Fischer University of Glasgow
Dr. Andrew A. Freer University of Glasgow
Profesor Ronald S. Friedman Indiana University Purdue University Fort Wayne
Dr. Amy E. Frost Mercer University
Dr. Chris Gilmore University of Glasgow
Dr. Carmen Giunta Le Moyne College
Dr. Andrew Glidle University of Glasgow
Profesor L. Peter Gold Pennsylvania State University
Profesor Dixie J. Goss Hunter College, City University of New York
Dr. Heike Gross University of Cambridge
Dr. Marjorie Harding University of Liverpool
Profesor Hal H. Harris University of Missouri, St. Louis
Dr. Michael Hey University of Nottingham
Profesor Judith Howard University of Durham
Profesor M. Lynn James University of Northern Colorado
Dr. Robert G. Jones University of Nottingham
Profesor Neil R. Kestner Louisiana State University
Profesor Kathleen D. Knierim University of Southwestern Louisiana
Sr. Ping Li Cleveland State University
Dr. Li Liu Brookhaven National Laboratory, New York
Dr. Roy Lowry University of Plymouth
Dr. P.J. MacDougall Middle Tennessee State University
Dr. Martin McCoustra University of Nottingham
Dr. I.C. McNeil University of Glasgow
Profesor Randy M. Miller California State University, Chico
Dr. K.W. Muir University of Glasgow
Profesor Lily Ng Cleveland State University
Profesor Robert Pecora Stanford University
Dr. Katharine Reid University of Nottingham
Profesor Robert W. Ricci College of the Holy Cross
Profesor Richard Schwenz University of Northern Colorado
Profesor R.S. Sinclair University of Paisley
Dr. S. Sotiropolous University of Nottingham
Dr. Diane Stirling University of Glasgow
Dr. Jeremy Titman University of Nottingham
Dr. J.K. Tyler University of Glasgow
Dr. Adrian Wander University of Cambridge
Dr. Brian Webster University of Glasgow
Dr. Richard Wheatley University of Nottingham
Profesor Charles Wright University of Utah

Procedencia de tablas e ilustraciones

Agradecemos a los propietarios del copyright de las siguientes tablas de datos su autorización para reproducirlas: Butterworths (28.1, 28.2 [© 1964]), Profesor J.G. Calvert (17.1, 17.2 [© 1966], Dr. J. Emsley (13.4, 13.5 [© 1989]), Chapman and Hall (16.3 [© 1975], 2.5, 9.1 [© 1986]), CRC Press (1.4, 9.1, 10.2, 10.7, 14.3, 22.1 [© 1979]), Dover Publications Inc. (12.2 [© 1965]), Elsevier Scientific Publishing Company (22.1 [© 1978]), Longman (1.3, 1.5, 2.2, 2.6, 3.1, 7.2, 9.1, 21.3, 22.5, 24.2, 24.4, 24.5 [© 1973]), McGraw Hill Book Company (1.4, 1.5, 2.3, 3.1, 3.2, 4.1, 13.4, 16.2, 22.2, 24.3, 24.7, [© 1975], 5.2 [© 1961], 25.1, 25.2 [© 1965], 3.2 [© 1968]), National Bureau of Standards (2.5, 2.6, [© 1982]), Dr. J. Nicholas (25.1, 25.2, 25.4 [© 1976]), Oxford University Press (25.1, 25.2, 25.4 [© 1975], 28.3, 28.4, 28.5 [© 1974]), Pergamon Press Ltd (22.3 [© 1961]), Prentice Hall Inc. (23.1, 23.3 [© 1971]), John Wiley and Sons Inc. (7.1 [© 1975], 22.5 [© 1954], 23.2, 23.4 [© 1961]). La procedencia está indicada al pie de cada tabla.

Agradecemos a las siguientes personas, instituciones y revistas el permiso para la reproducción de las ilustraciones: NMR spectroscopy, John Wiley and Sons Ltd, Profesor H. Günther (18.5), Profesor G. Erlich (28.33), Dr. J. Evans (21.21), Dr. A.J. Forty (28.15), Dr. J. Foster (28.21), Profesor H. Ibach (28.10), Profesor M. Karplus (27.24, 27.25), Dr. W. Kiefer y Dr. H.J. Bernstein (16.53), Profesor D.A. King (28.30), Dr. G. Morris (18.32), Dr. A.H. Narten (24.9), *Proc. Roy. Soc.* (18.6), Oxford University Press (28.5, 28.6), Profesor C.F. Quate (28.20), Profesor M.W. Roberts (28.9, 28.12), Dr. H.M. Rosenberg (28.6), Profesor G.A. Somorjai (28.15, 29.18), *Scientific American* (23.21), Dr. A. Stevens (21.21), Professor A.H. Zewail (27.9).

Índice general

Introducción: orientación y fundamentos 1

Parte 1: Equilibrio 11

1 Las propiedades de los gases 13
2 El Primer Principio: los conceptos 47
3 El Primer Principio: las herramientas 83
4 El Segundo Principio: los conceptos 99
5 El Segundo Principio: las herramientas 127
6 Transformaciones físicas de sustancias puras 143
7 Mezclas simples 165
8 Diagramas de fases 193
9 Equilibrio químico 217
10 Electroquímica de equilibrio 245

Parte 2: Estructura 285

11 Teoría cuántica: introducción y principios 287
12 Teoría cuántica: técnicas y aplicaciones 315
13 Estructura atómica y espectros atómicos 345
14 Estructura molecular 389
15 Simetría molecular 429
16 Espectroscopia 1: espectros rotacional y vibracional 455
17 Espectroscopia 2: transiciones electrónicas 499
18 Espectroscopia 3: resonancia magnética 529
19 Termodinámica estadística: los conceptos 569
20 Termodinámica estadística: las herramientas 595
21 Técnicas de difracción 621
22 Propiedades eléctricas y magnéticas de las moléculas 651
23 Macromoléculas y coloides 681

Parte 3: Cambio 723

24 Moléculas en movimiento 725
25 Velocidades de las reacciones químicas 765
26 Cinética de reacciones complejas 797
27 Dinámica de reacciones moleculares 823
28 Procesos en superficies sólidas 853
29 Electroquímica dinámica 881

Información adicional 909
Sección de datos 921
Respuestas a los ejercicios 959
Respuestas a los problemas 984
Respuestas parciales a los microproyectos 1000
Índice alfabético 1002

Índice de materias

Convenios xvii

0 Introducción: orientación y fundamentos 1

La estructura de la ciencia 1

Materia 2

Energía 3

0.1 Contribuciones a la energía 3
0.2 Unidades de la energía 4
0.3 Equipartición 4
0.4 Cuantización de la energía 5
0.5 Población de los estados 7
Lecturas adicionales 9

Parte 1: Equilibrio 11

1 Las propiedades de los gases 13

El gas ideal 13

1.1 Estados de los gases 13
1.2 Leyes de los gases 17
1.3 El modelo cinético de los gases 23

Los gases reales 31

1.4 Interacciones moleculares 31
1.5 La ecuación de van der Waals 34
1.6 El principio de los estados correspondientes 37

Ideas clave 39
Lecturas adicionales 39
Ejercicios 40
Problemas 42

2 El Primer Principio: los conceptos 47

Conceptos básicos 47

2.1 Trabajo, calor y energía 48
2.2 El Primer Principio 50

Trabajo y calor 53

2.3 Trabajo de expansión 53
2.4 Transferencias de calor 57
2.5 La entalpía 59
2.6 Procesos adiabáticos 64

Termoquímica 67

2.7 Variaciones de entalpía estándar 68
2.8 Entalpías de formación estándar 72
2.9 Variación de las entalpías de reacción con la temperatura 74

Ideas clave 75
Lecturas adicionales 76
Ejercicios 77
Problemas 80

3 El Primer Principio: las herramientas 83

Funciones de estado y diferenciales exactas 83

3.1 Funciones de estado 84
3.2 Variación de la entalpía con la temperatura 88
3.3 Relación entre C_V y C_p 92

Ideas clave 94
Lecturas adicionales 94
Ejercicios 94
Problemas 95

4 El Segundo Principio: los conceptos 99

La dirección del proceso espontáneo 100

4.1 Dispersión de la energía 100
4.2 Entropía 101
4.3 Variaciones de entropía en algunos procesos concretos 107
4.4 El Tercer Principio de la Termodinámica 112
4.5 Cómo alcanzar temperaturas muy bajas 114

Un planteamiento basado en el sistema 115

4.6 Las energías de Helmholtz y Gibbs 115
4.7 Energías de Gibbs molares estándar 120

Ideas clave 121
Lecturas adicionales 121
Ejercicios 122
Problemas 124

5 El Segundo Principio: las herramientas 127

Combinación de los Principios Primero y Segundo 127

5.1 Propiedades de la energía interna 128
5.2 Propiedades de la energía de Gibbs 130
5.3 El potencial químico de una sustancia pura 134

Gases reales: la fugacidad 134

5.4 Definición de fugacidad 135
5.5 Estados estándar de los gases reales 135
5.6 Relación entre fugacidad y presión 135

Ideas clave 138
Lecturas adicionales 138
Ejercicios 139
Problemas 139

6 Transformaciones físicas de sustancias puras 143

Diagramas de fases 143

6.1 Estabilidades de las fases 144
6.2 Límites de fase 144
6.3 Tres diagramas de fases típicos 145

Estabilidad de una fase y transiciones de fase 147

6.4 Criterio termodinámico de equilibrio 148
6.5 Dependencia de la estabilidad con las condiciones 148
6.6 Posición de los límites de fase 152
6.7 Clasificación de Ehrenfest de las transiciones de fase 154

La física de la superficie líquida 156

6.8 Tensión superficial 156
6.9 Superficies curvas 157
6.10 Capilaridad 159

Ideas clave 161
Lecturas adicionales 161
Ejercicios 162
Problemas 163

7 Mezclas simples 165

Descripción termodinámica de las mezclas 165

7.1 Magnitudes molares parciales 166
7.2 Termodinámica de mezcla 171
7.3 Potenciales químicos de líquidos 173

Propiedades de las disoluciones 178

7.4 Mezclas líquidas 178
7.5 Propiedades coligativas 179

Actividades 184

7.6 Actividad del disolvente 184
7.7 Actividad del soluto 185

Ideas clave 188
Lecturas adicionales 189
Ejercicios 189
Problemas 191

8 Diagramas de fases 193

Fases, componentes y grados de libertad 193

8.1 Definiciones 194
8.2 La regla de las fases 195

Sistemas de dos componentes 197

8.3 Diagramas de presión de vapor 197
8.4 Diagramas temperatura-composición 201
8.5 Diagramas de fases líquido-líquido 203
8.6 Diagramas de fases sólido-líquido
8.7 Ultrapureza e impureza controlada 209

Ideas clave 210
Lecturas adicionales 210
Ejercicios 211
Problemas 214

9 Equilibrio químico 217

Reacciones químicas espontáneas 217

9.1 El mínimo de energía de Gibbs 217

La respuesta del equilibrio a las condiciones 225

9.2 Cómo responde el equilibrio a las variaciones de presión 225
9.3 La respuesta del equilibrio a las variaciones de temperatura 226

Aplicación a sistemas escogidos 229

9.4 Extracción de metales a partir de sus óxidos 229
9.5 Ácidos y bases 231
9.6 Actividad biológica: la termodinámica del ATP 237

Ideas clave 240
Lecturas adicionales 240
Ejercicios 241
Problemas 243

10 Electroquímica de equilibrio 245

Magnitudes termodinámicas de iones en disolución 245

10.1 Magnitudes termodinámicas de formación 246
10.2 Actividades iónicas 250

Celdas electroquímicas 255

10.3 Semi-reacciones y electrodos 255
10.4 Tipos de pilas 258
10.5 Potenciales estándar 263

Aplicaciones de los potenciales estándar 267

10.6 La serie electroquímica 267
10.7 Constantes de solubilidad 268
10.8 Medida del pH y del p*K* 269
10.9 Magnitudes termodinámicas a partir de medidas del potencial de pila 270

Ideas clave 273
Lecturas adicionales 273
Ejercicios 274
Problemas 276

Microproyectos 1 280

Parte 2: Estructura 285

11 Teoría cuántica: introducción y principios 287

Los orígenes de la mecánica cuántica 287

11.1 Los fracasos de la física clásica 288
11.2 Dualidad onda-partícula 292

La dinámica de los sistemas microscópicos 296

11.3 La ecuación de Schrödinger 296
11.4 La interpretación de Born de la función de onda 298

Principios de la mecánica cuántica 301

11.5 La información en una función de onda 301
11.6 El principio de incertidumbre 308

Ideas clave 310
Lecturas adicionales 311
Ejercicios 311
Problemas 312

12 Teoría cuántica: técnicas y aplicaciones 315

Movimiento de traslación 315

12.1 Partícula en una caja 316
12.2 Movimiento en dos dimensiones 321
12.3 Efecto túnel 323

Movimiento de vibración 326

12.4 Niveles de energía 326
12.5 Funciones de onda 327

Movimiento de rotación 331

12.6 Rotación en dos dimensiones 331
12.7 Rotación en tres dimensiones 335
12.8 Spin 339

Ideas clave 340
Lecturas adicionales 341
Ejercicios 341
Problemas 342

13 Estructura atómica y espectros atómicos 345

Estructura y espectros de átomos hidrogenoides 346

13.1 Estructura de átomos hidrogenoides 347
13.2 Orbitales atómicos y sus energías 352
13.3 Transiciones espectroscópicas y reglas de selección 362

Estructuras de átomos multielectrónicos 363

13.4 La aproximación orbital 363
13.5 Orbitales de campo autoconsistente 371

Espectros de átomos complejos 372

13.6 Defectos cuánticos y límites de ionización 373
13.7 Estados singulete y triplete 373
13.8 Acoplamiento spin-órbita 374
13.9 Términos espectrales y reglas de selección 377
13.10 Efecto de campos magnéticos 382

Ideas clave 383
Lecturas adicionales 384
Ejercicios 385
Problemas 386

14 Estructura molecular 389

La aproximación de Born-Oppenheimer 389

Teoría del enlace-valencia 390

14.1 La molécula de hidrógeno 390
14.2 Moléculas diatómicas homonucleares 392
14.3 Moléculas poliatómicas 393

Teoría del orbital molecular 396

14.4 El ion-molécula de hidrógeno 397
14.5 La estructura de las moléculas diatómicas 400
14.6 Más acerca de la notación 406
14.7 Moléculas diatómicas heteronucleares 407

Orbitales moleculares para sistemas poliatómicos 412

14.8 Diagramas de Walsh 412
14.9 La aproximación Hückel 414
14.10 Teoría de bandas de los sólidos 420

Ideas clave 423
Lecturas adicionales 424
Ejercicios 425
Problemas 426

15 Simetría molecular 429

Elementos de simetría de los objetos 429

15.1 Operaciones y elementos de simetría 430
15.2 Clasificación de las moléculas según su simetría 432
15.3 Algunas consecuencias inmediatas de la simetría 437

Tablas de caracteres 438

15.4 Tablas de caracteres y operaciones de simetría 438
15.5 Integrales nulas y solapamiento orbital 444
15.6 Integrales nulas y reglas de selección 448

Ideas clave 450
Lecturas adicionales 450
Ejercicios 451
Problemas 452

16 Espectroscopia 1: espectros rotacional y vibracional 455

Aspectos generales de la espectroscopia 456

16.1 Técnicas experimentales 456
16.2 Intensidades de las líneas espectrales 460
16.3 Anchura de las líneas 464

Espectros de rotación pura 465

16.4 Momentos de inercia 465
16.5 Niveles de energía de rotación 467
16.6 Transiciones rotacionales 471
16.7 Espectros de rotación Raman 474
16.8 Estadística nuclear y estados rotacionales 476

Vibraciones de moléculas diatómicas 477

16.9 Vibraciones moleculares 478
16.10 Reglas de selección 479
16.11 Anarmonicidad 481
16.12 Espectros de vibración-rotación 483
16.13 Espectros de vibración Raman de moléculas diatómicas 485

Vibraciones de moléculas poliatómicas 485

16.14 Número de modos de vibración 485
16.15 Espectros de vibración de moléculas poliatómicas 488
16.16 Espectros de vibración Raman de moléculas poliatómicas 490

Ideas clave 493
Lecturas adicionales 494
Ejercicios 495
Problemas 497

17 Espectroscopia 2: transiciones electrónicas 499

Características de las transiciones electrónicas 500

17.1 Estructura vibracional 500
17.2 Diferentes tipos de transiciones 502

Destino de los estados electrónicamente excitados 505

17.3 Fluorescencia y fosforescencia 505
17.4 Disociación y predisociación 508

Láseres 509

17.5 Principios generales de la acción láser 509
17.6 Láseres prácticos 513
17.7 Aplicaciones de los láseres en química 517

Espectroscopia fotoelectrónica 520

17.8 La técnica 520
17.9 Espectroscopia fotoelectrónica ultravioleta 522
17.10 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X 522

Ideas clave 523
Lecturas adicionales 524
Ejercicios 524
Problemas 526

18 Espectroscopia 3: resonancia magnética 529

Resonancia magnética nuclear 529

18.1 Momentos magnéticos nucleares 530
18.2 Energías de los núcleos en campos magnéticos 530
18.3 Desplazamiento químico 532
18.4 Estructura fina 538

Técnicas de pulsos en NMR 547

18.5 El vector magnetización 547
18.6 Anchuras de línea y velocidad de los procesos 551
18.7 El efecto Overhauser nuclear 556
18.8 NMR bidimensional 557
18.9 NMR de estado sólido 557

Resonancia de spin electrónico 559

18.10 El factor *g* 560
18.11 Estructura hiperfina 560

Ideas clave 564
Lecturas adicionales 565
Ejercicios 566
Problemas 567

19 Termodinámica estadística: los conceptos 569

Distribución de estados moleculares 570

19.1 Configuraciones y pesos 570
19.2 La función de partición molecular 575

Energía interna y entropía 580

19.3 La energía interna 480
19.4 La entropía estadística 582

Función de partición canónica 584

19.5 El conjunto canónico 585
19.6 La información termodinámica en la función de partición 586
19.7 Moléculas independientes 587

Ideas clave 590
Lecturas adicionales 590
Ejercicios 590
Problemas 591

20 Termodinámica estadística: las herramientas 595

Relaciones fundamentales 595

20.1 Funciones termodinámicas 595
20.2 Función de partición molecular 597

Utilización de la termodinámica estadística 605

20.3 Energías medias 605
20.4 Capacidades caloríficas 606
20.5 Ecuaciones de estado 608
20.6 Entropías residuales 610
20.7 Constantes de equilibrio 611

Ideas clave 616
Lecturas adicionales 616
Ejercicios 617
Problemas 618

21 Técnicas de difracción 621

Estructura cristalina 622

21.1 Redes y celdas unidad 622
21.2 Identificación de los planos cristalinos 624

Difracción de rayos X 627

21.3 Ley de Bragg 627
21.4 El método de polvo 629
21.5 Difracción de rayos X de monocristales 634

Información a partir de un análisis de rayos X 638

21.6 Empaquetamiento de esferas idénticas: cristales metálicos 639
21.7 Cristales iónicos 640
21.8 Configuraciones absolutas 641

Difracción de neutrones y electrones 643

21.9 Difracción de neutrones 643
21.10 Difracción de electrones 644

Ideas clave 645
Lecturas adicionales 646
Ejercicios 646
Problemas 648

22 Propiedades eléctricas y magnéticas de las moléculas 651

Propiedades eléctricas 651

22.1 Momentos dipolares eléctricos permanente e inducido 652
22.2 Índice de refracción 659

Fuerzas intermoleculares **661**

22.3 Interacciones entre dipolos 661
22.4 Interacciones repulsiva y total 669
22.5 Interacciones moleculares en haces 670

Propiedades magnéticas **672**

22.6 Susceptibilidad magnética 672
22.7 Momento magnético permanente 674
22.8 Momentos magnéticos inducidos 674

Ideas clave 675
Lecturas adicionales 675
Ejercicios 676
Problemas 677

23 Macromoléculas y coloides **681**

Tamaño y forma **681**

23.1 Masas molares medias 682
23.2 Propiedades coligativas 684
23.3 Sedimentación 688
23.4 Viscosidad 692
23.5 Dispersión de la luz 694

Conformación y configuración **696**

23.6 Ovillos aleatorios *(random coils)* 697
23.7 Hélices y láminas 701
23.8 Estructuras de orden superior 703

Coloides y tensioactivos **704**

23.9 Propiedades de los coloides 704
23.10 Películas superficiales 709

Ideas clave 711
Lecturas adicionales 712
Ejercicios 713
Problemas 714

Microproyectos 2 **718**

Parte 3: Cambio **723**

24 Moléculas en movimiento **725**

Movimiento molecular en gases **725**

24.1 Colisiones con paredes y superficies 726
24.2 La velocidad de efusión 727
24.3 Migración bajo gradientes 729
24.4 Propiedades de transporte de un gas ideal 730

Movimiento en líquidos **734**

24.5 La estructura de los líquidos 734
24.6 Movimiento molecular en líquidos 738
24.7 Conductividad de disoluciones de electrolitos 739
24.8 Las movilidades de los iones 742
24.9 Conductividades e interacciones ion-ion 747

Difusión **748**

24.10 Visión termodinámica 748
24.11 La ecuación de difusión 752
24.12 Probabilidades de difusión 755
24.13 Visión estadística 756

Ideas clave 757
Lecturas adicionales 758
Ejercicios 759
Problemas 761

25 Velocidades de las reacciones químicas **765**

Cinética química empírica **765**

25.1 Técnicas experimentales 766
25.2 Velocidades de reacción 767
25.3 Ecuaciones de velocidad integradas 771
25.4 Reacciones que tienden al equilibrio 775
25.5 Dependencia de las velocidades de reacción con la temperatura 779

Interpretación de las ecuaciones de velocidad **781**

25.6 Reacciones elementales 781
25.7 Reacciones elementales consecutivas 782
25.8 Reacciones unimoleculares 788

Ideas clave 790
Lecturas adicionales 791
Ejercicios 791
Problemas 793

26 Cinética de reacciones complejas **797**

Reacciones en cadena **797**

26.1 Estructura de las reacciones en cadena 797
26.2 Explosiones 801
26.3 Reacciones fotoquímicas 803

Reacciones de polimerización **806**

26.4 Polimerización en cadena 806
26.5 Polimerización por etapas 809

Catálisis y oscilación **811**

26.6 Catálisis homogénea 811
26.7 Autocatálisis 812
26.8 Reacciones oscilantes 813
26.9 Caos químico 817

Ideas clave 818
Lecturas adicionales 818
Ejercicios 819
Problemas 820

27 Dinámica de reacciones moleculares **823**

Encuentros reactivos **824**

27.1 Teoría de colisiones 824
27.2 Reacciones controladas por difusión 829
27.3 Ecuación de balance de materia 832

Teoría del complejo activado **834**

27.4 Coordenada de reacción y estado de transición 834
27.5 Ecuación de Eyring 834
27.6 Aspectos termodinámicos 838

Dinámica de colisiones moleculares 841

27.7 Colisiones reactivas 841
27.8 Superficies de energía potencial 842
27.9 Algunos resultados experimentales y calculados 843

Ideas clave 847
Lecturas adicionales 848
Ejercicios 848
Problemas 850

28 Procesos en superficies sólidas 853

Crecimiento y estructura de las superficies sólidas 853

28.1 Crecimiento de las superficies 853
28.2 Composición de la superficie 855

Adsorción en superficies 861

28.3 Fisioadsorción y quimioadsorción 861
28.4 Isotermas de adsorción 862
28.5 Velocidades de los procesos superficiales 867

Actividad catalítica en las superficies 870

28.6 Adsorción y catálisis 870
28.7 Ejemplos de catálisis 872

Ideas clave 875
Lecturas adicionales 876
Ejercicios 877
Problemas 878

29 Electroquímica dinámica 881

Procesos en electrodos 882

29.1 La doble capa eléctrica 882
29.2 Velocidad de transferencia de carga 884
29.3 Polarización 889

Procesos electroquímicos 894

29.4 Electrólisis 894
29.5 Características de las celdas de trabajo 895

Producción de energía y corrosión 896

29.6 Pilas de combustible y pilas secundarias 896
29.7 Corrosión 897

Ideas clave 899
Lecturas adicionales 900
Ejercicios 900
Problemas 902

Microproyectos 3 904

Información adicional 909

1 Relaciones entre derivadas parciales 909
2 Ecuaciones diferenciales 911
3 Multiplicadores indeterminados 913
4 Mecánica clásica 915
5 Magnitudes eléctricas 919

Sección de datos 921

Respuestas a los ejercicios 959

Respuestas a los problemas 984

Respuestas parciales a los microproyectos 1000

Índice alfabético 1002

Convenios

Excepto en contadas ocasiones, se han utilizado siempre unidades SI y convenios IUPAC.

La numeración por defecto de las ecuaciones es (*n*); no obstante, se ha utilizado [*n*] para indicar una definición y {*n*} para indicar que una variable x debe interpretarse como $x/x^{\ominus}$ (por ejemplo $p/p^{\ominus}$), siendo $x^{\ominus}$ el valor estándar. El símbolo {*n*} permite simplificar el aspecto de muchas expresiones.

Un subíndice "rev" unido a un número de ecuación indica que la ecuación es aplicable únicamente a un cambio reversible.

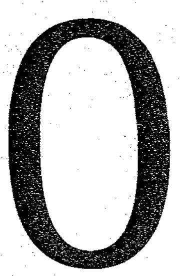
Un superíndice ° unido a un número de ecuación indica que la ecuación es aplicable únicamente a un sistema ideal, tal como un gas ideal o una disolución ideal.

Referencias internas del tipo Ec. *n* se refieren a ecuaciones incluidas en el mismo capítulo; las del tipo Ec. *N.n* se refieren a ecuaciones del Capítulo *N*.

El símbolo $p^{\ominus}$ corresponde a un valor exacto de **1 bar (10^5 Pa)**, mientras que $b^{\ominus}$ corresponde a un valor exacto de **1 mol kg^{-1}**.

Con relación a la temperatura, T indica una temperatura termodinámica (por ejemplo, en la escala Kelvin) y θ una temperatura en la escala Celsius.

Mientras no se indique lo contrario, en los cálculos numéricos se considerará que los ceros en datos del tipo 10, 100, 1000, etc. son significativos (esto es, se deben interpretar los datos como 10., 100., 1000., etc.).



Introducción: orientación y fundamentos

La estructura de la ciencia

Materia

Energía

0.1 Contribuciones a la energía
0.2 Unidades de la energía
0.3 Equipartición
0.4 Cuantización de la energía
0.5 Población de los estados

Lecturas adicionales

Este capítulo introduce algunas ideas básicas que puede ser útil conocer antes de que sean formalmente introducidas. Todos los conceptos nuevos serán desarrollados con mayor detalle más adelante en el texto.

La **química física** es la rama de la ciencia que establece y desarrolla los principios de la química. Sus conceptos sirven para explicar e interpretar las observaciones de las propiedades físicas y químicas de la materia. Asimismo, la química física se ha demostrado esencial en el desarrollo e interpretación de las modernas técnicas empleadas para la determinación de la estructura y propiedades de la materia, tal como ha quedado patente en los estudios de nuevos materiales sintéticos y de macromoléculas biológicas.

La estructura de la ciencia

Las observaciones que trata y explica la química física se recogen en los denominados principios científicos. Un **principio** es, pues, un compendio de experiencias. Nos encontraremos con los principios de la termodinámica, que surgen como recopilación de relaciones entre propiedades macroscópicas y, particularmente, de observaciones sobre las transformaciones de energía. También nos encontraremos con los principios o postulados de la mecánica cuántica, compendio de observaciones sobre el comportamiento de partículas individuales, como moléculas, átomos o partículas subatómicas. El primer paso para establecer un principio es proponer una **hipótesis** que, en esencia, consiste en suponer una interpretación basada en conceptos más básicos. La hipótesis atómica de Dalton, que fue propuesta para justificar la ley de la composición química, es un ejemplo. Cuando se consigue comprobar una hipótesis, probablemente como resultado del éxito de experimentos adicionales o gracias a una formulación más elaborada (generalmente en términos matemáticos) que permite su generalización en un contexto más amplio de la ciencia, ésta adquiere el estatus de **teoría**. Encontraremos un buen número de teorías en este texto: entre ellas están las teorías del equilibrio químico, de la estructura atómica y de la velocidad de las reacciones.

Para desarrollar teorías, la química física adopta modelos de los sistemas que intenta describir. Un **modelo** es una versión simplificada del sistema, que fija su atención en los aspectos esenciales del problema. Una vez se ha planteado con éxito un modelo y se ha puesto a prue-

ba frente a observaciones conocidas y nuevos experimentos inspirados por el propio modelo, puede complicarse incorporando alguna de las complejidades que en el modelo original se habían ignorado. Así pues, el modelo proporciona el marco inicial para el estudio, alcanzándose la realidad de forma similar a como se decora y se amuebla un edificio. Un buen ejemplo es el **modelo cinético** de los gases, en el que se contempla un gas como una colección de partículas moviéndose continuamente al azar. Otro ejemplo es el **modelo nuclear** de un átomo, en particular el del átomo de hidrógeno, que se usa como base para el estudio de la estructura de los átomos. Un tercer ejemplo de gran interés es el de **gas ideal**, que es un modelo ideal del estado gaseoso de la materia. Este modelo, que es el punto de partida del estudio de los **gases reales**, es la base de gran número de expresiones termodinámicas.

A menudo resulta conveniente mantener la forma de las ecuaciones desarrolladas aplicando un modelo simple en cualquier modificación posterior de ese modelo. La ventaja de esa forma de proceder radica en que, al preservar la apariencia de un conjunto de ecuaciones, su formulación resulta familiar. Un ejemplo de este tipo de modificaciones es la sustitución de los términos de concentración en ciertas expresiones termodinámicas (como la constante de equilibrio) por concentraciones efectivas, denominadas actividades. La química física ayuda a definir procedimientos prácticos para realizar estos cambios, estableciendo una relación entre la concentración efectiva y la concentración verdadera.

Materia

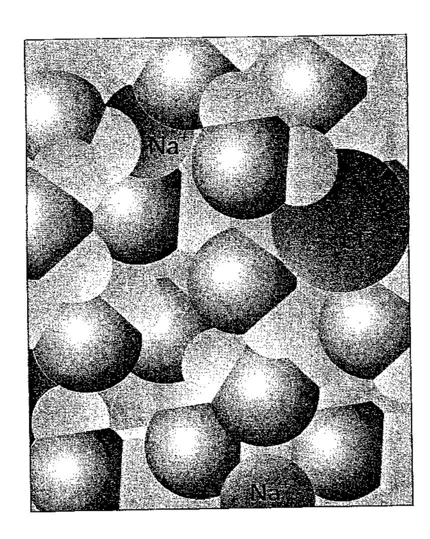
Una **sustancia** es una forma pura diferenciable de materia. La **cantidad de sustancia**, n (coloquialmente "número de moles" o "cantidad química") en una muestra se expresa en **moles**. La definición formal de 1 mol es la cantidad de sustancia que contiene un número de objetos (átomos, moléculas, iones u otras partículas) igual al de átomos contenidos en exactamente 12 g de carbono-12. Para este número se ha obtenido experimentalmente un valor aproximado de 6.02×10^{23}.[1] Si una muestra contiene N partículas, la cantidad de sustancia que contiene es $n = N/N_A$, donde N_A es el **número de Avogadro**: $N_A = 6.02 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$. Nótese que N_A es una cantidad con unidades, no un número. A la inversa, si la cantidad de sustancia es n (por ejemplo, 2.0 moles de O_2), el número de partículas presentes es nN_A (en este ejemplo, 1.2×10^{24} moléculas de O_2).

En química se distingue entre magnitudes extensivas y magnitudes intensivas. Una **magnitud extensiva** es una magnitud que depende de la cantidad de sustancia presente en la muestra. Una **magnitud intensiva** es una magnitud que es independiente de la cantidad de sustancia presente en la muestra. Dos ejemplos de magnitudes extensivas son la masa y el volumen. Ejemplos de magnitudes intensivas son la temperatura, la densidad másica (masa dividida por el volumen) y la presión. Una **magnitud molar**, X_m, es el valor de una magnitud extensiva X de la muestra dividida por la cantidad de sustancia presente en ella. Una magnitud molar es intensiva, puesto que al ser el valor de una magnitud extensiva X proporcional a la cantidad de sustancia, n, $X_m = X/n$ es independiente de la cantidad de sustancia de la muestra. Un ejemplo es el volumen molar, V_m, que es el volumen de una muestra dividido por la cantidad de sustancia existente en dicha muestra (el volumen por mol). Una excepción a la notación X_m es la **masa molar**, que se denomina simplemente M. La masa molar de un elemento es la masa de un mol de sus átomos. La masa molar de un compuesto molecular es la masa de un mol de moléculas y la masa molar de un compuesto iónico es la masa de un mol de unidades fórmula.[2] Los nombres "peso atómico" y "peso molecular" aún se utilizan en muchos casos en lugar de masa molar, pero no los emplearemos en este texto.

La **concentración molar** ("molaridad") de un soluto en una disolución se refiere a la cantidad de soluto dividida por el volumen de la disolución. La concentración molar se expresa ge-

1 Valores más exactos de las magnitudes fundamentales y de los factores de conversión que aparecen en este capítulo están recogidos en la guarda anterior.

2 Una unidad fórmula es un conjunto de iones coincidente con la fórmula química del compuesto; así, la unidad fórmula NaCl está formada por un ion Na^+ y un ion Cl^-.



0.1 Visión esquemática de los tamaños relativos de iones y moléculas y de la separación media de los iones en una disolución acuosa 1M de NaCl. Por regla general hay tres moléculas de H_2O entre los iones. Los cationes tienden a estar cerca de aniones y viceversa. Los cationes están hidratados mediante enlaces débiles con los átomos O de las moléculas de H_2O de los alrededores; los aniones están hidratados mediante enlaces débiles a través de los átomos H.

neralmente en moles por litro (mol L^{-1} o mol dm^{-3}; 1 L es idéntico a 1 dm^3). Una disolución en la que la concentración molar de soluto es 1 mol L^{-1} se prepara disolviendo 1 mol de soluto en la cantidad suficiente de disolvente para preparar 1 L de disolución. Normalmente, a esta disolución se la denomina "1 molar" y se indica 1 M. El término **molalidad** se refiere a la cantidad de soluto dividida por la masa de disolvente utilizada en la preparación de la disolución. Por lo general, sus unidades son moles de soluto por kilogramo de disolvente (mol kg^{-1}).

La percepción de sucesos a escala atómica es una herramienta útil en química física. En una disolución 1 M de NaCl(aq), la separación media entre iones de carga opuesta es alrededor de 1 nm, distancia suficiente para incluir tres moléculas de H_2O (Fig. 0.1). Se considera que una disolución es diluida si su concentración molar no es superior a 0.01 mol L^{-1}. En tales disoluciones, los iones están separados por alrededor de 10 moléculas de H_2O.

Energía

Al igual que en muchas otras ramas de la física, en la química física el concepto central de todos los desarrollos es la **energía**. En la Parte 1 se presenta una definición formal de esta magnitud; aquí utilizaremos una definición más escueta: *energía es la capacidad de realizar un trabajo*. Haremos uso a menudo de la ley universal de la naturaleza que nos dice que *la energía se conserva;* esto es, la energía no puede crearse ni destruirse. Por tanto, aunque la energía puede transferirse de un lugar a otro (como cuando se calienta agua en un recipiente mediante electricidad generada en una central eléctrica), la energía total disponible es constante.

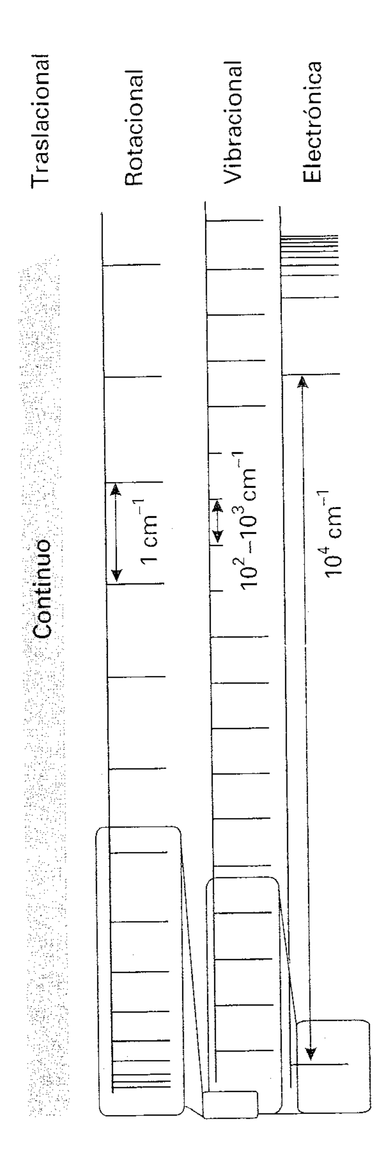
0.1 Contribuciones a la energía

Existen dos contribuciones a la energía total de un sistema en función de la materia que contiene. La **energía cinética** de un cuerpo, E_c, es la energía que posee como resultado de su movimiento. Para un cuerpo de masa m que se mueve a una velocidad v, la energía cinética es $\frac{1}{2}mv^2$, de forma que un cuerpo pesado que se mueve con rapidez tiene una energía cinética elevada. Un cuerpo quieto tiene una energía cinética nula. La **energía potencial** de un cuerpo, V, es la energía que posee como resultado de su posición. El cero de energía potencial es arbitrario. Por ejemplo, habitualmente la energía potencial gravitatoria de un cuerpo se considera nula en la superficie de la Tierra; asimismo, la energía potencial eléctrica de dos partículas cargadas se considera cero cuando la distancia entre ambas es infinita.

No existe una expresión universal para la energía potencial, ya que depende del tipo de interacción a que están sometidos los cuerpos. No obstante, existen dos tipos de interacción muy comunes que dan lugar a expresiones simples para la energía potencial. Una es la energía potencial de un cuerpo de masa m en el campo gravitatorio cerca de la superficie de la Tierra (un campo gravitatorio actúa sobre la masa del cuerpo). Si el cuerpo se encuentra a una altura h por encima de la superficie de la Tierra, entonces su energía potencial es mgh, siendo g una constante denominada **aceleración de la gravedad**, g = 9.81 m s^{-2}, y $V = 0$ a $h = 0$ (el cero arbitrario citado anteriormente). Mayor importancia tiene desde un punto de vista químico la energía potencial de un cuerpo cargado en las cercanías de otro cuerpo cargado (un campo eléctrico actúa sobre la carga soportada por un cuerpo). Si la partícula (un cuerpo considerado puntual) de carga q_1 se encuentra a una distancia r de otra partícula de carga q_2 en el vacío, su energía potencial viene dada por la expresión

$$V = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{1}$$

La constante ε_0 es la **permitividad del vacío**, una constante fundamental cuyo valor es 8.85×10^{-12} $C^2\,J^{-1}\,m^{-1}$. Nótese que, como ya se ha indicado, V se anula a una separación infinita. Esta importante relación recibe el nombre de **energía potencial de Coulomb**, y la interacción que describe es la denominada **interacción de Coulomb** de dos cargas, importante en química ya que aparece en las interacciones entre electrones, núcleos e iones.



0.2 Representación de la cuantización de la energía de los diferentes tipos de movimiento. El movimiento de traslación libre en un espacio infinito no está cuantizado y los niveles de energía permitidos forman un continuo. La rotación está cuantizada y la separación aumenta a medida que se incrementa el estado de excitación. La separación entre niveles depende del momento de inercia de la molécula. El movimiento de vibración también está cuantizado, pero con un apreciable cambio de magnitud entre las escalas. La separación entre niveles depende de las masas de los átomos de la molécula y de la rigidez de los enlaces que los unen. Los niveles de energía electrónica están cuantizados y la separación entre ellos es, por lo general, muy grande (del orden de 1 eV).

0.2 Unidades de la energía

La unidad SI[3] de la energía es el **joule** (J), que se define como[4]

$$1\ \mathrm{J} = 1\ \mathrm{kg\ m^2\ s^{-2}} \qquad [2]$$

Un joule es una unidad de energía bastante pequeña: por ejemplo, cada latido de un corazón humano consume alrededor de 1 J. El nombre de la unidad se ha puesto en reconocimiento al científico del siglo XIX J.P. Joule, que contribuyó a establecer el papel de la energía en la ciencia. La energía molar es la energía de una muestra dividida por la cantidad de sustancia. Normalmente se da en joules por mol ($\mathrm{J\ mol^{-1}}$) o en kilojoules por mol ($\mathrm{kJ\ mol^{-1}}$).

Aunque el joule es la unidad SI de energía, a veces es útil emplear otras unidades. Una de las unidades alternativas más empleadas en química es el **electronvolt** (eV): se define 1 eV como la energía cinética adquirida cuando se acelera un electrón mediante una diferencia de potencial de 1 V. La relación entre electronvolts y joules es $1\ \mathrm{eV} \approx 1.6 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$. Muchos procesos químicos implican energías de unos pocos electronvolts. Por ejemplo, para extraer un electrón de un átomo de sodio se requieren alrededor de 5 eV. Calorías (cal) y kilocalorías (kcal) aparecen también a menudo en la literatura química: por definición, 1 cal = 4.184 J. Una energía de 1 cal es la que se necesita para elevar 1°C la temperatura de 1 g de agua.

0.3 Equipartición

Una molécula tiene un cierto número de grados de libertad relacionados con su capacidad de traslación (el movimiento de su centro de masa a través del espacio), de rotación alrededor de su centro de masa y de vibración (modificación de la longitud y ángulos de enlace). Muchas propiedades físicas y químicas dependen de la energía asociada con cada uno de esos modos de movimiento. Como ejemplo, un enlace químico puede romperse si se acumula suficiente energía en él.

El **principio de equipartición** es una guía útil para conocer la energía media asociada a cada uno de los grados de libertad, cuando la muestra se encuentra a una temperatura T.[5] El principio tiene dos partes, una cualitativa y otra cuantitativa. La parte cualitativa del principio nos dice que todos los grados de libertad tienen la misma energía media. Esto significa que la energía cinética media del movimiento paralelo al eje de las x es la misma que la energía cinética media del movimiento respecto al eje de las y y respecto al eje de las z, y que cada grado de libertad de rotación tiene también la misma energía media. Así pues, en una muestra normal, la energía total se "reparte" por igual entre todos los modos de movimiento posibles. Un modo de movimiento no puede disponer de más energía a expensas de otro.

Para introducir la parte cuantitativa del principio debemos plantear con mayor precisión qué entendemos por "grado de libertad". A partir de ahora, hablaremos de un *término cuadrático* de la energía, refiriéndonos a aquellos términos de energía cinética o potencial que incorporan el cuadrado de una coordenada o de una velocidad (o momento). Por ejemplo, la energía cinética de un cuerpo de masa m que puede moverse libremente en las tres dimensiones, que es $\frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$, contiene tres términos cuadráticos. El teorema de equipartición nos conduce a plantear que la energía media asociada a cada término cuadrático vale $\frac{1}{2}kT$, donde T es la temperatura y k es una constante fundamental denominada **constante de Boltzmann**. Esta constante tiene un valor de $1.38 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$ y está relacionada con la constante de los gases según $R = N_A k$. De pasada, indicaremos que la razón por la que aparece la constante R en

3 Se utilizan unidades SI a lo largo de todo el texto. SI, que significa *Système international*, es un conjunto sistemático y coherente de unidades basado en el sistema métrico. Cuando sea necesario, se presentará la conversión a otras unidades alternativas.

4 Los números de ecuación entre corchetes indican una definición.

5 Aquí y en todo el texto, el símbolo T indica temperatura en una escala que comienza en la temperatura alcanzable más baja, fijada empíricamente en −273.15°C. Posteriormente veremos que esta escala coincide con la escala Kelvin.

muchas fórmulas, incluyendo aquellas que aparentemente no tienen nada que ver con los gases, es porque implícitamente encubre a la constante fundamental k. La cantidad kT, que vale 4×10^{-21} J (abreviado 4 zJ, donde *z*, zepto, es el prefijo SI para 10^{-21}) a 25°C, o 26 meV, es un indicador de la energía media transportada por un modo de movimiento a la temperatura T.

Un punto importante a tener en cuenta es que el principio de equipartición se deriva de la física clásica de forma que cuando la cuantización es importante (ver más adelante), el principio es inaplicable. Grosso modo, diríamos que se puede utilizar sin problemas en movimientos promedio de traslación de gases, que estamos aceptablemente seguros de su aplicación a la rotación de muchas moléculas y que no es aplicable a los movimientos de vibración.

0.4 Cuantización de la energía

La gran revolución que se produjo en la física en las primeras décadas del siglo XX con la introducción de la **mecánica cuántica** ha sido de crucial importancia para la Química. Puesto que la química está interesada en el comportamiento de las partículas subatómicas y muy especialmente en el de los electrones, para tratar con ellas necesita utilizar la mecánica cuántica. El carácter ondulatorio de la materia es una característica que distingue la mecánica cuántica de la **mecánica clásica** de Newton y de los desarrollos posteriores de ésta. Es decir, las ondas y las partículas no se comportan como entes diferentes y las partículas presentan ciertas propiedades ondulatorias y las ondas presentan ciertas propiedades de las partículas. Como ejemplo, si una partícula tiene un momento lineal p (producto de su masa por la velocidad, $p = mv$) entonces, de acuerdo con la mecánica cuántica presenta también (en cierto sentido) una longitud de onda, λ, dada por la **relación de de Broglie**:

$$\lambda = \frac{h}{p} \qquad (3)$$

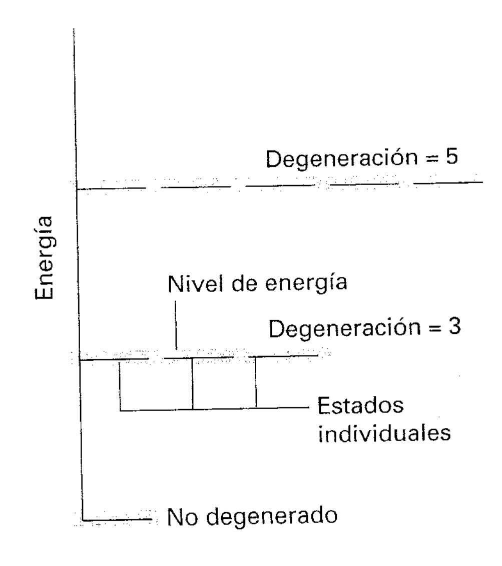
donde h es la **constante de Planck**, constante fundamental cuyo valor es 6.6×10^{-34} J s.

Otra característica de la mecánica cuántica es que la energía está **cuantizada**, esto es, está restringida a ciertos valores discretos. Estas energías permitidas reciben el nombre de **niveles de energía** y sus valores son función de la especie. La cuantización de la energía es más relevante –en el sentido de que las energías permitidas están separadas– en partículas de masa pequeña confinadas en una pequeña zona del espacio. Por tanto, la cuantización es muy importante para los electrones en átomos y moléculas, pero es irrelevante para cuerpos macroscópicos.

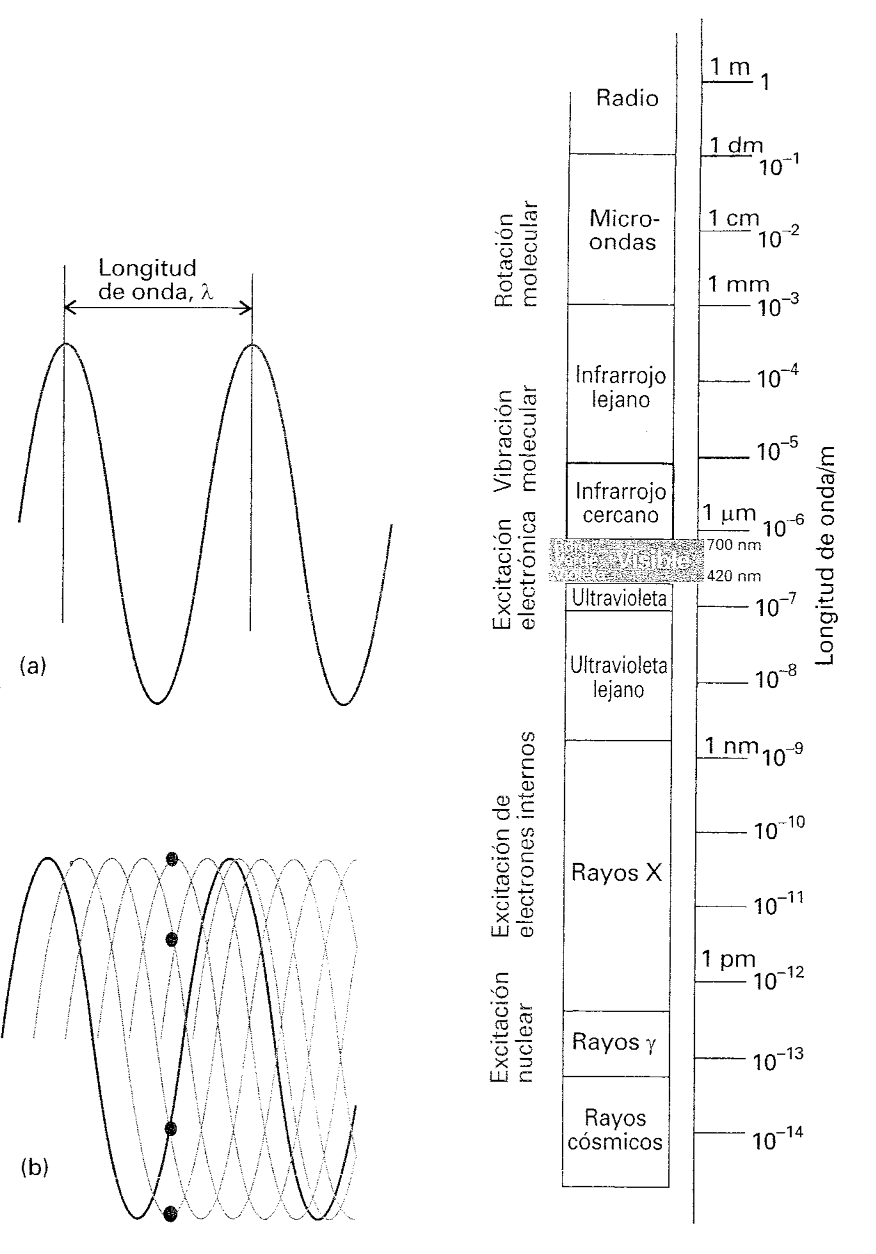
(a) Las energías de los objetos materiales

La separación de los niveles de energía de traslación para partículas en entornos de dimensiones macroscópicas es tan pequeña que, a efectos prácticos, el movimiento de traslación no está cuantizado (Fig. 0.2). La separación entre los niveles de energía es pequeña para el movimiento de rotación molecular, mayor para el movimiento de vibración molecular y elevada para las energías de los electrones en átomos y moléculas. Las separaciones de los niveles de energía de una molécula pequeña son, aproximadamente, de 10^{-23} J (0.01 *z*J) para el movimiento de rotación (que corresponde a 0.01 kJ mol^{-1}), 10^{-20} J (10 *z*J) para el movimiento de vibración (10 kJ mol^{-1}) y 10^{-18} J (1 aJ, donde a es otro poco común pero útil prefijo SI, denominado atto, que representa 10^{-18}) para la excitación electrónica (10^3 kJ mol^{-1}). Los valores relativos son consistentes con la validez del principio de equipartición de la energía para los movimientos de traslación y rotación, pero no para los otros modos.

Finalmente, debemos ser conscientes de que a un nivel de energía dado le puede corresponder más de un **estado**. Por ejemplo, una molécula puede rotar en un plano con una cierta energía y también puede ser capaz de rotar en otro plano con la misma energía; cada orientación diferente del movimiento de rotación corresponde a un estado de rotación distinto de la molécula. El número de estados individuales que pertenecen a un nivel de energía define la denominada **degeneración** del nivel (Fig. 0.3). Si a un nivel concreto de ener-



0.3 Diferentes estados pueden tener la misma energía. Esto es, cada nivel de energía puede estar degenerado. En la figura se presentan tres niveles de energía que poseen uno, tres y cinco estados diferentes.



0.4 (a) La longitud de onda, λ, de una onda es la distancia entre picos. (b) La onda se muestra desplazándose hacia la derecha a una velocidad c; en un punto dado, la amplitud instantánea de la onda cambia a lo largo de un ciclo completo (los cuatro círculos muestran medio ciclo) y la frecuencia, ν, es el número de ciclos por segundo que pasan por ese punto. La longitud de onda y la frecuencia están relacionadas según $\lambda\nu = c$.

0.5 Regiones del espectro electromagnético y tipos de excitación que se provocan en cada región.

gía le corresponde un único estado de movimiento, se dice que el nivel es no degenerado. Hay que tener cuidado y distinguir entre niveles de energía (la escala de posibles energías) y estados que corresponden a cada "peldaño" de la escala.

(b) La energía del campo electromagnético

Un **campo electromagnético** es una perturbación eléctrica y magnética que se propaga como una onda en el vacío. La onda se desplaza a una velocidad constante, c, denominada

velocidad de la luz, con un valor aproximado de 3×10^8 m s^{-1}. Como sugiere su nombre, un campo electromagnético tiene dos componentes, un **campo eléctrico** que actúa sobre las partículas cargadas (tanto estacionarias como en movimiento) y un **campo magnético** que actúa sólo sobre las partículas cargadas en movimiento. Un campo electromagnético se caracteriza mediante su **longitud de onda**, λ, distancia entre dos picos contiguos de la onda, y su **frecuencia**, ν, número de veces por segundo en que el desplazamiento en un punto dado vuelve a su valor original (Fig. 0.4; la frecuencia se mide en hertz, siendo 1 Hz = 1 s^{-1}). La longitud de onda y la frecuencia están relacionadas por

$$\lambda\nu = c \tag{4}$$

En consecuencia, cuanto menor sea la longitud de onda mayor será la frecuencia. Podemos también caracterizar una onda dando el **número de ondas** de la radiación $\tilde{\nu}$, definido como

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \tag{5}$$

El número de ondas puede interpretarse como el número de longitudes de onda completas incluidas en una cierta longitud. Los números de ondas se expresan generalmente en cm^{-1}, de forma que 5 cm^{-1} indican que hay 5 longitudes de onda completas en 1 cm. Es útil indicar que pueden combinarse las relaciones $E = h\nu$ y $\nu = c\tilde{\nu}$ para convertir energías en números de ondas; se obtiene, por ejemplo, que 1 eV $\approx$ 8066 cm^{-1}. En la Figura 0.5 se presenta la clasificación del campo electromagnético en función de su frecuencia y longitud de onda.

La mecánica cuántica amplía esta descripción ondulatoria al asignar a la radiación electromagnética el carácter de partícula, introduciendo la idea de paquetes de energía electromagnética denominados **fotones**. La **intensidad** de la radiación se calcula a partir del número de fotones existentes en el haz; mientras que una radiación intensa está formada por un gran número de fotones, una radiación débil lo está por un número reducido de éstos. Un ojo humano puede responder a un simple fotón; una lámpara de 100 W (donde 1 W = 1 J s^{-1}; W es el símbolo de watt) genera alrededor de 10^{19} fotones por segundo pero, aun a esa velocidad, tarda varias horas en generar 1 mol de fotones. La energía de cada fotón viene fijada por su frecuencia, ν, según

$$E = h\nu \tag{6}$$

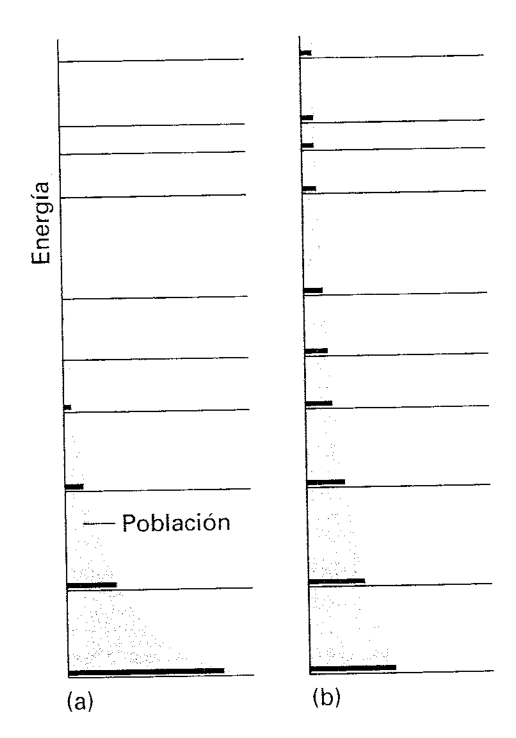
Esta relación da a entender que los fotones de una radiación de microondas tienen menos energía que los fotones de luz visible (que presenta menor longitud de onda y mayor frecuencia de radiación). También implica que las energías de los fotones de luz visible se incrementan cuando se cambia la luz desde el rojo (longitud de onda más larga) al violeta (longitud de onda más corta).

0.5 Población de los estados

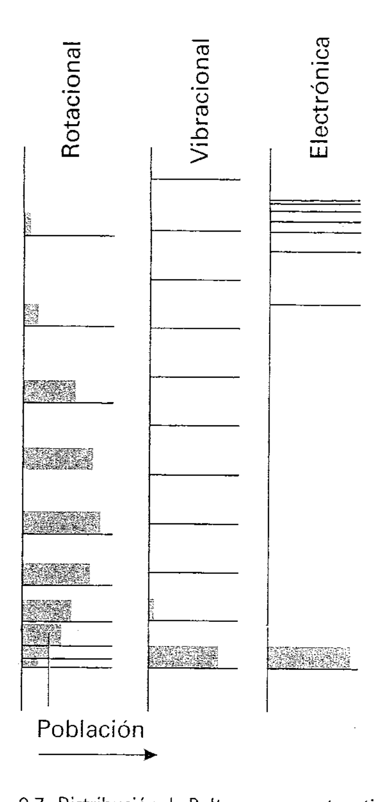
El continuo movimiento de agitación térmica que sufren las moléculas de una muestra a $T > 0$ asegura su distribución entre los diversos niveles permitidos de energía. Una molécula concreta puede encontrarse en un instante dado en un estado de baja energía y ser excitada a un estado de energía superior un instante después. Aunque no se puede seguir la pista de la energía de un estado de una única molécula, podemos hablar de número promedio de moléculas presentes en cada estado, número que no varía con el tiempo mientras se mantenga constante la temperatura. Denominamos **población** de un estado al número medio de moléculas existentes en ese estado.

A $T = 0$ únicamente está ocupado el estado de menor energía. Incrementando la temperatura, algunas moléculas son excitadas a estados de mayor energía, por lo que sucesivos incrementos de la temperatura harán accesible un mayor número de estados (Fig. 0.6). No obstante, a cualquier temperatura siempre existe una mayor población en los estados de menor energía que en los de mayor energía. La única excepción a esta regla se produce cuando la temperatura es infinita: en estas condiciones todos los estados del sistema estarían igualmente poblados.

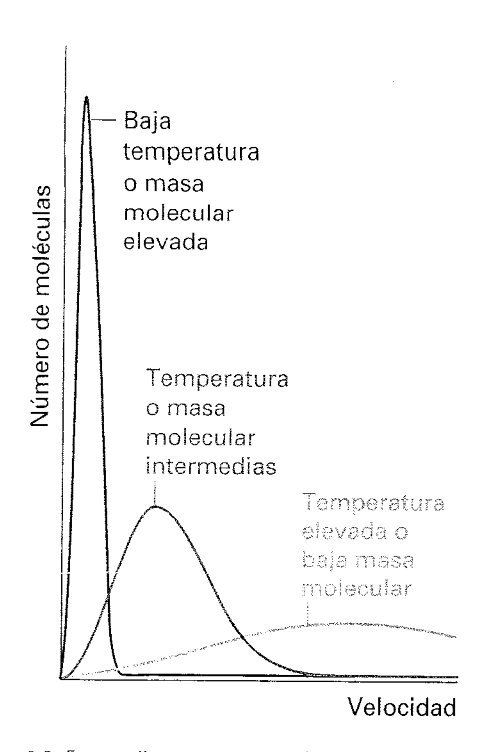
La fórmula que permite calcular la población de los estados de diferentes energías es la denominada **distribución de Boltzmann**, obtenida por el científico austríaco Ludwig Boltz-



0.6 La distribución de Boltzmann predice que la población de los estados disminuye exponencialmente con la energía del estado.
(a) A bajas temperaturas, sólo los estados inferiores presentan una población significativa;
(b) a temperaturas elevadas, existirá una población significativa tanto en los estados de alta energía como en los de baja energía. A temperatura infinita (no se presenta en la figura), todos los estados estarían igualmente poblados.



0.7 Distribución de Boltzmann para tres tipos de movimiento a una temperatura dada. Existe un claro cambio de escala entre los tres bloques de niveles (recordar la Fig. 0.2). En muchos sistemas, a temperatura ambiente únicamente está poblado el nivel fundamental electrónico y la mayor parte de las moléculas están también en su estado fundamental de vibración. Debido a que la energía de los diferentes niveles es muy próxima, a temperatura ambiente están poblados muchos estados de rotación. La forma peculiar de la distribución sobre los estados de rotación aparece debido a que, en realidad, cada nivel de energía corresponde a un conjunto de estados degenerados, en los que la molécula está rotando a la misma velocidad pero en diferentes orientaciones. La población de cada uno de estos estados cumple la distribución de Boltzmann, y la forma de la distribución refleja la población total de cada nivel.



0.8 En este diagrama se recoge la esencia de la distribución de Maxwell de velocidades moleculares. Obsérvese cómo se desplaza el máximo de la distribución hacia velocidades mayores cuando se incrementa la temperatura o cuando, a temperatura constante, se examinan especies de masa decreciente. La distribución se achata cuando el pico se desplaza hacia velocidades superiores.

mann a finales del siglo XIX. Esta fórmula da la relación entre el número de partículas, N_i / N_j, presentes en los estados de energías E_i y E_j:

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{-(E_i - E_j)/kT} \qquad (7)$$

Debe hacerse una puntualización importante sobre la distribución de Boltzamnn, en el sentido de que da información sobre la población de estados, no de niveles. Puesto que la distribución de Boltzmann trata de estados, todos los miembros de un conjunto degenerado de estados que pertenecen al mismo nivel de energía tendrán la misma población. Analizaremos brevemente una consecuencia de este hecho.

Una diferencia de energía típica entre el estado fundamental y el primer estado electrónico excitado de un átomo en una molécula suele ser del orden de los 3 eV (300 kJ mol^{-1}). En una muestra a 25°C (298 K) la relación de poblaciones entre ambos estados es aproximadamente e^{-121} o, lo que es lo mismo, alrededor de 10^{-53}. Así, en condiciones normales, los átomos o moléculas de una muestra se encuentran en su estado electrónico fundamental, ya que se necesita incremen-

tar la temperatura hasta 10^4°C para que la población del siguiente estado alcance el 1 % de la del estado fundamental. Aunque la separación de niveles de energía de vibración es mucho menor que la de los niveles de energía electrónicos (alrededor de 0.1 eV, a 10 kJ mol^{-1}), al igual que en el caso anterior, a temperatura ambiente sólo está poblado significativamente el estado fundamental. Sólo 1 de cada $e^4 \approx 60$ moléculas no se encuentra en su estado fundamental. Los niveles de energía de rotación están mucho más próximos que los de vibración (normalmente entre 100 y 1000 veces más cercanos), por lo que podemos esperar que a temperatura ambiente se encuentren ocupados muchos estados de rotación. Por consiguiente, cuando se analiza la contribución del movimiento de rotación a las propiedades de una muestra, debe tenerse en cuenta que las moléculas ocupan un amplio abanico de estados diferentes, algunos rotando con rapidez y otros lentamente.

Las características más importantes que deben tenerse en cuenta de la distribución de Boltzmann son que la distribución de poblaciones es una función exponencial de la energía y de la temperatura, y que los estados están más significativamente poblados cuando están próximos en comparación con kT (como los estados de rotación y traslación), que cuando están separados (como los estados de vibración y electrónicos). Además, están ocupados más estados a elevadas temperaturas que a bajas. La Figura 0.7 muestra la forma de la distribución de Boltzmann para un conjunto típico de niveles de energía.

La distribución de Boltzmann adquiere una forma especial cuando se considera el movimiento de traslación libre de moléculas de gas que no interaccionan. En este caso, las diferentes energías corresponden a diferentes velocidades (puesto que la energía cinética es igual a $\frac{1}{2}mv^2$), por lo que la fórmula de Boltzmann puede utilizarse para predecir qué proporción de moléculas se desplazan a una cierta velocidad a una temperatura dada. La expresión que permite obtener esta proporción se denomina **distribución de Maxwell**, y presenta las características recogidas en la Figura 0.8. La forma parabólica de la distribución es el resultado de la dependencia de la energía cinética de una molécula con su velocidad y del hecho de que existan muchas formas de obtener un valor de velocidad v a partir de diferentes valores de los componentes respecto a los tres ejes v_x, v_y y v_z, particularmente cuando la velocidad es elevada. En otras palabras, los niveles de energía de traslación están ampliamente degenerados y la degeneración se incrementa con la energía. Por consiguiente, aunque la población de los estados individuales disminuye cuando se incrementa la energía (y, por tanto, la velocidad), existen muchos más estados de una energía concreta a elevadas energías, de forma que el producto de este incremento de la degeneración y la función exponencial decreciente presenta un máximo a energías intermedias.

La cola de velocidades elevadas es más larga a altas temperaturas que a bajas, lo que indica que a altas temperaturas muchas moléculas de la muestra tienen una velocidad muy superior a la media. La velocidad correspondiente al máximo del gráfico es la **velocidad más probable**, y es la velocidad que con mayor frecuencia observaremos en una molécula. La figura muestra también cómo varía la distribución con la masa para algunos componentes del aire a 25°C. La moléculas ligeras se mueven mucho más rápidamente que las pesadas.

Lecturas adicionales

Artículos de interés general

I.M. Mills, The choice of names and symbols for quantities in chemistry. *J. Chem. Educ.* 66, 887 (1989).

G.B. Kauffman, The centenary of physical chemistry. *Educ. in Chem.* 24, 168 (1987).

Textos y fuentes de datos e información

J.W. Servos, *Physical chemistry from Ostwald to Pauling.* Princeton University Press (1990).

I.M. Mills (ed.), *Quantities, units, and symbols in physical chemistry.* Blackwell Scientific, Oxford (1993).

K.J. Laidler, *The world of physical chemistry.* Oxford University Press (1993).

V. Gold, K.L. Loening, A.D. McNaight y P. Sehmi, *Compendium of chemical terminology.* Blackwell Scientific, Oxford (1987).

Parte 1 Equilibrio

1 Las propiedades de los gases

2 El Primer Principio: los conceptos

3 El Primer Principio: las herramientas

4 El Segundo Principio: los conceptos

5 El Segundo Principio: las herramientas

6 Transformaciones físicas de sustancias puras

7 Mezclas simples

8 Diagramas de fases

9 Equilibrio químico

10 Electroquímica de equilibrio

Microproyectos

En la primera parte de este texto se desarrollan los conceptos necesarios para el estudio de los equilibrios en química, abarcando los cambios físicos, como fusión y vaporización, y los cambios químicos, incluyendo la electroquímica. El estudio se realiza utilizando la termodinámica y se dedica una especial atención al análisis de la entalpía y de la entropía. Veremos que, utilizando el potencial químico de las sustancias, se puede obtener una visión unificada del equilibrio y de la dirección del cambio espontáneo. Los diferentes capítulos de la Parte 1 tratan de las propiedades de la materia como un todo; los correspondientes a la Parte 2 mostrarán cómo esas propiedades tienen su origen en el comportamiento de los átomos individuales.

1 Las propiedades de los gases

El gas ideal

1.1 Estados de los gases
1.2 Leyes de los gases
1.3 El modelo cinético de los gases

Los gases reales

1.4 Interacciones moleculares
1.5 La ecuación de van der Waals
1.6 El principio de los estados correspondientes

Ideas clave

Lecturas adicionales

Ejercicios

Problemas

Este capítulo establece las propiedades de los gases que serán utilizadas en todo el texto. Se inicia con el análisis de la versión idealizada de un gas, el gas ideal, y se muestra cómo se puede obtener experimentalmente su ecuación de estado. En este punto, se analiza cómo se puede justificar la relación entre las propiedades del gas mediante un modelo cinético, en el que se representa el gas como un conjunto de masas puntuales en continuo movimiento aleatorio. Finalmente, veremos que las propiedades de los gases reales son diferentes de las del gas ideal y obtendremos una ecuación de estado que describa sus propiedades.

El estado más simple de la materia es el **gas**, una forma de la materia capaz de ocupar cualquier recipiente en el que sea introducida. Iniciaremos el capítulo estudiando los gases puros y, posteriormente, veremos cómo las mismas ideas y ecuaciones son aplicables también a las mezclas de gases.

El gas ideal

Vamos a comprobar que se puede describir un gas como una colección de moléculas (o átomos) en continuo movimiento aleatorio, con velocidades que se incrementan al elevar la temperatura. La diferencia entre un gas y un líquido es que el gas tiene las moléculas tan separadas unas de otras que, excepto en las colisiones, se pueden mover en trayectorias poco afectadas por las fuerzas intermoleculares.

1.1 Estados de los gases

El **estado** físico de una muestra de una sustancia viene determinado por sus propiedades físicas, de forma que dos muestras de una sustancia que tienen las mismas propiedades físicas están en el mismo estado. Así, por ejemplo, el estado de un gas puro se caracteriza dando los valores de su volumen V, la cantidad de sustancia n (número de moles), la presión p y la temperatura T. No obstante, se ha demostrado experimentalmente que para caracterizar un estado basta con especificar sólo tres de estas variables, ya que entonces queda fijada la

cuarta. Esta observación nos permite plantear el siguiente enunciado: es un hecho experimental que cada sustancia viene descrita por una **ecuación de estado** que relaciona estas cuatro variables.

La forma general de una ecuación de estado es:

$$P = f(T, V, n) \tag{1}$$

Esta ecuación nos indica que si conocemos los valores de n, T y V para una sustancia en particular, podemos conocer su presión. Cada sustancia viene descrita por su propia ecuación de estado, pero sólo conocemos la forma explícita de la ecuación en unos pocos casos especiales. Un ejemplo importante es la ecuación de estado de un **gas ideal**, que tiene la forma

$$p = \frac{nRT}{V} \tag{2}$$

siendo R una constante. En la mayor parte del resto del capítulo nos dedicaremos a examinar el origen y las implicaciones de esta ecuación de estado.

(a) Presión

Definimos la **presión** como la fuerza dividida por el área sobre la que se aplica dicha fuerza. Cuanto mayor es la fuerza que actúa sobre un área dada, mayor es la presión. El origen de la fuerza ejercida por un gas es el choque incesante de las moléculas contra las paredes del recipiente. Las colisiones son tan numerosas que ejercen una fuerza estacionaria eficaz, que se detecta como una presión estacionaria.

La unidad SI de presión, el pascal (Pa), se define como 1 newton por metro cuadrado:

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2} \qquad [3]$$

No obstante, existen otras unidades ampliamente utilizadas que se recogen en la Tabla 1.1. La **presión estándar** que aparece en los datos que se presentan es 10^5 Pa (1 bar) y se indicará como $p^{\ominus}$.

Tabla 1.1 Unidades de presión

Nombre	Símbolo	Valor
pascal	1 Pa	1 N m^{-2}, 1 kg m^{-1} s^{-2}
bar	1 bar	10^5 Pa
atmósfera	1 atm	101 325 Pa
torr	1 Torr	(101 325/760) Pa = 133.32 . . . Pa
milímetro de mercurio	1 mmHg	133.322 . . . Pa
libra por pulgada cuadrada	1 psi	6.849 757 . . . kPa

Ejemplo 1.1 Cálculo de la presión

Supongamos que Isaac Newton pesaba 65 kg. Calcular la presión que ejercía sobre el suelo cuando calzaba (a) botas con suelas con un área total de 250 cm^2 en contacto con el suelo, (b) patines de hielo, con un área total de 2.0 cm^2.

Método Presión es fuerza dividida por área ($p = F/A$), por lo que la solución del problema depende de nuestra capacidad de calcular la fuerza F que Newton ejerce sobre el suelo, para después dividirla por la superficie A sobre la que se aplica. Para calcular la fuerza, necesitamos recordar (de la física elemental) que la fuerza que ejerce un cuerpo de masa m sobre la superficie de la Tierra es $F = mg$, donde g es la aceleración en caída libre,

9.81 m s^{-2}. Recordemos que 1 N = 1 kg m s^{-2} y 1 Pa = 1 N m^{-2}. Convertir las áreas a metros cuadrados utilizando la relación 1 $cm^2 = 10^{-4}$ m^2.

Respuesta La fuerza ejercida por Newton es:

$$F = (65 \text{ kg}) \times (9.81 \text{ m s}^{-2}) = 6.4 \times 10^2 \text{ N}$$

La fuerza es la misma sea cual sea el calzado utilizado. Las áreas de 250 cm^2 y 2 cm^2 corresponden a 2.50×10^{-2} m^2 y 2.0×10^{-4} m^2, respectivamente. La presión ejercida en cada caso es:

$$\text{(a) } p = \frac{6.4 \times 10^2 \text{ N}}{2.50 \times 10^{-2} \text{ m}^2} = 2.6 \times 10^4 \text{ Pa (26 kPa)}$$

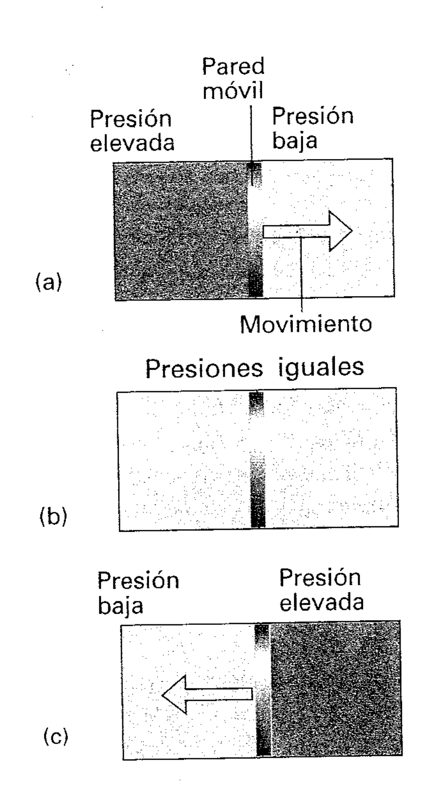
$$\text{(b) } p = \frac{6.4 \times 10^2 \text{ N}}{2.00 \times 10^{-4} \text{ m}^2} = 3.2 \times 10^6 \text{ Pa (3.2 MPa)}$$

Comentario Un Newton ejerce una fuerza muy superior a 1 newton. Una presión de 26 kPa corresponde a 0.26 atm y una presión de 3.2 MPa corresponde a 32 atm.

Autoevaluación 1.1 Calcular la presión ejercida sobre la superficie de la Tierra por una masa de 1.0 kg que actúa a través de la punta de un alfiler de área 1.0×10^{-2} mm^2.

[0.98 GPa, 9.7×10^3 atm]

Si introducimos dos gases en dos recipientes separados por una pared móvil (Fig. 1.1), el gas que tiene una presión más elevada tenderá a comprimir (reducir su volumen) al gas de presión más baja. En el proceso, la presión del primer gas disminuirá al expandirse y la del segundo se incrementará al comprimirse. Con el tiempo se alcanza una situación en que las dos presiones coinciden, momento en el que la pared ya no tiende a moverse más. Esta situación de igualdad de presión sobre cada una de las caras de una pared móvil (un "émbolo"), define el denominado estado de **equilibrio mecánico** entre los dos gases. El valor numérico de la presión de un gas es, por tanto, un indicador de cuándo un recipiente que contiene el gas está en equilibrio mecánico con otro gas del que lo separa una pared móvil.



1.1 Cuando una región de presión alta está separada de otra región de presión más baja mediante una pared móvil, la pared es empujada hacia una de las regiones [(a) y (c)]. Por el contrario, si las dos presiones son idénticas, la pared no se mueve (b). Esta última condición corresponde a una situación de equilibrio mecánico entre las dos regiones.

(b) La medida de la presión

La presión ejercida por la atmósfera se mide con un **barómetro**. El modelo original de barómetro (inventado por Torricelli, un estudiante de Galileo) estaba constituido por un tubo invertido cerrado en su extremo superior que contenía mercurio. Cuando la columna de mercurio se encuentra en equilibrio mecánico con la atmósfera, la presión en su base es igual a la ejercida por la atmósfera. Se deduce que la altura de la columna de mercurio es proporcional a la presión externa.

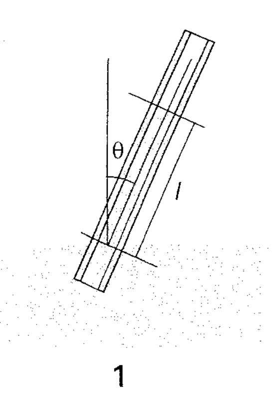
Ejemplo 1.2 Cálculo de la presión ejercida por una columna de líquido

Deducir una ecuación para la presión ejercida sobre la base de una columna de un líquido de densidad ρ y de altura h apoyada en la superficie de la Tierra.

Método Como en el Ejemplo 1.1, $p = F/A$ y $F = mg$, por lo que necesitamos conocer la masa de la columna de líquido. La masa de la columna se obtendrá multiplicando su densidad ρ por su volumen V. Por tanto, como primer paso deberemos calcular el volumen de una columna cilíndrica de líquido.

Respuesta Supongamos que la columna tiene una sección de área A; entonces su volumen será Ah y su masa $m = \rho Ah$. La fuerza que la columna de esta masa ejerce sobre la base es

$$F = mg = \rho Ahg$$



1

La presión en la base de la columna es, pues

$$p = \frac{F}{A} = \frac{\rho A h g}{A} = \rho g h$$

Comentario Nótese que la presión es independiente de la forma y del área de la sección de la columna. Aunque la masa de la columna se incrementa con el área, puesto que se trata de la misma área sobre la que actúa la fuerza, ambas se compensan.

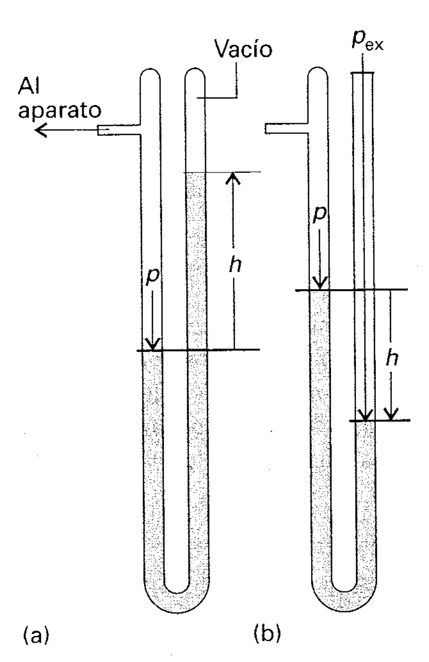
Autoevaluación 1.2 Deducir una expresión para la presión ejercida sobre la base de una columna de líquido de longitud l mantenida a un ángulo θ de la vertical (1).

[$p = \rho g l \cos\theta$]

La presión de la muestra de un gas contenida en un recipiente se mide con un **manómetro** (Fig. 1.2). En su forma más simple, un manómetro está formado por un tubo en U relleno con un líquido poco volátil (como aceite de silicona). Si uno de los tubos está abierto a la atmósfera, la presión p de la muestra gaseosa equilibra la presión ejercida por la columna de líquido, que vale $\rho g h$ si la altura de la columna es h (ver Ejemplo 1.2), más la presión externa p_{ex}:

$$p = p_{ex} + \rho g h \qquad (4)$$

Por tanto, la presión de una muestra puede obtenerse midiendo la altura de la columna y anotando la presión externa. A bajas presiones se utilizan técnicas más sofisticadas. También se dispone de métodos capaces de evitar la complicación de tener que considerar el vapor del fluido del manómetro. Estos métodos de mayor precisión incluyen la medida de la desviación de un diafragma, realizada mecánica o eléctricamente, o el control de la variación de una propiedad eléctrica sensible a la presión.



1.2 Dos versiones de un manómetro empleado para medir la presión de una muestra de gas. (a) La diferencia de altura h entre las dos columnas en el manómetro de tubo sellado es directamente proporcional a la presión de la muestra y $p = \rho g h$, donde ρ es la densidad del líquido. (b) La diferencia de altura entre las columnas en un manómetro de tubo abierto es proporcional a la diferencia de presión entre la muestra y la atmósfera. En el ejemplo que se presenta en la figura, la presión de la muestra es inferior a la de la atmósfera.

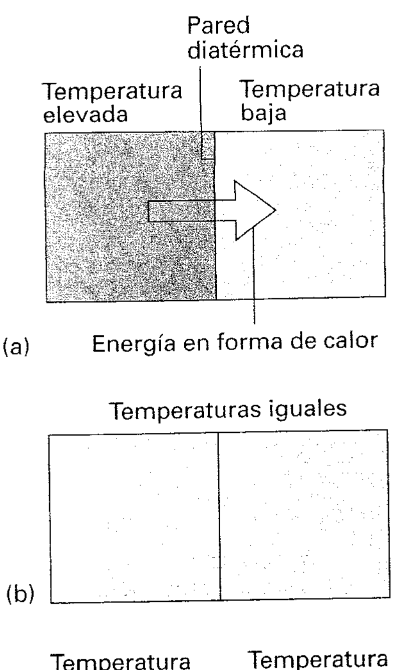
(c) Temperatura

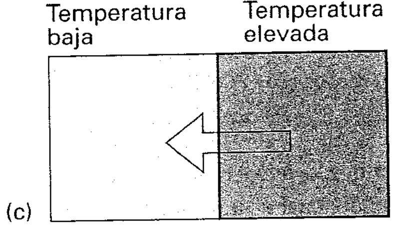
El concepto de temperatura surge de la constatación de que puede producirse un cambio en el estado físico (por ejemplo, una variación de volumen) cuando se ponen en contacto dos objetos (como cuando un metal candente es sumergido en agua). Posteriormente (Sección 2.1) veremos que se puede interpretar que el cambio de estado es el resultado de un flujo de energía en forma de calor entre ambos objetos. La **temperatura** T es la propiedad que nos indica la dirección del flujo de energía. Si al ponerlos en contacto la energía fluye de A a B, sabemos que A tiene una temperatura más alta que B (Fig. 1.3).

Se ha demostrado que resulta útil clasificar los límites que pueden separar los objetos en dos tipos. Se dice que un límite (o pared) es **diatérmico** si al poner en contacto a su través dos objetos con temperaturas diferentes, se observa un cambio de estado (la palabra *dia* significa en griego "a través"). Un recipiente metálico tiene paredes diatérmicas. Un límite es **adiabático** si no se produce ningún cambio aunque los dos objetos en contacto tengan temperaturas diferentes.

La temperatura es la propiedad que nos indica si dos objetos alcanzarán el **equilibrio térmico** cuando se ponen en contacto a través de un límite diatérmico. Diremos que se ha alcanzado el equilibrio térmico si no se produce ningún cambio de estado al poner en contacto dos objetos A y B a través de un límite diatérmico. Supongamos que un objeto A (volvamos a pensar en un bloque de hierro) está en equilibrio térmico con un objeto B (un bloque de cobre) y que B está también en equilibrio térmico con un tercer objeto C (un frasco de vidrio). Se ha comprobado experimentalmente que A y C también estarán en equilibrio térmico cuando se pongan en contacto (Fig. 1.4). Esta observación se resume en la siguiente sentencia:

Principio Cero de la Termodinámica: si A está en equilibrio térmico con B y B está en equilibrio térmico con C, entonces C también está en equilibrio térmico con A.

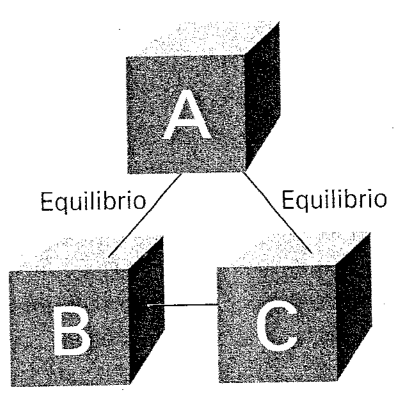




Temperatura baja / Temperatura elevada

(c)

1.3 La energía fluye en forma de calor desde una región de temperatura más alta a una de temperatura más baja si ambas están en contacto a través de una pared diatérmica [(a) y (c)]. No obstante, si las dos regiones tienen idéntica temperatura, no se produce transferencia neta de energía en forma de calor aunque las dos regiones estén separadas por una pared diatérmica (b). Esta situación se produce cuando las dos regiones están en equilibrio térmico.



1.4 La experiencia que define el Principio Cero de la Termodinámica nos dice que si un objeto A está en equilibrio térmico con B y si B está en equilibrio térmico con C, entonces C está en equilibrio térmico con A.

El Principio Cero justifica el concepto de temperatura y el empleo del **termómetro**, dispositivo que sirve para medir la temperatura. Supongamos que B es un capilar de vidrio que contiene mercurio y que cuando A se pone en contacto con B, la columna de mercurio tiene una cierta longitud. De acuerdo con el principio cero, si la columna de mercurio de B tiene la misma longitud cuando éste se pone en contacto con otro objeto C, se puede predecir que no se producirá ningún cambio de estado de A o de C cuando éstos se pongan en contacto. Además, podemos utilizar la longitud de la columna de mercurio como una medida de las temperaturas de A y C.

En los albores de la termometría (y todavía hoy en los laboratorios de prácticas), la temperatura se relacionó con la longitud de una columna de líquido, y la diferencia de longitud observada al poner en contacto el termómetro, primero con el punto de fusión del hielo y después con el punto de ebullición del agua, se dividió en 100 partes denominadas "grados", asignando el valor 0 al punto inferior. Este procedimiento condujo a la definición de la **escala Celsius** de temperatura. En este texto, las temperaturas en la escala Celsius se simbolizan por θ y se expresan en grados Celsius (°C). Desgraciadamente, como los distintos líquidos se expanden de forma diferente y no siempre lo hacen de forma uniforme en todo el rango de trabajo, los termómetros construidos con materiales diferentes dan distintos valores numéricos de la temperatura entre los puntos fijos anteriormente definidos. Sin embargo, puede utilizarse la presión de un gas para construir **la escala de temperaturas de gas ideal** que es prácticamente independiente de la naturaleza del gas, como justificaremos sucintamente. La escala de gas ideal resulta ser idéntica a la **escala termodinámica de temperatura** que introduciremos en la Sección 4.2c, por lo que utilizaremos desde ahora esta denominación para eliminar la proliferación de nombres. En la escala termodinámica, las temperaturas se simbolizan por T y se dan normalmente en kelvins (K). Las temperaturas termodinámica y de Celsius están relacionadas por la expresión exacta:

$$T/\mathrm{K} = \theta/{}^\circ\mathrm{C} + 273.15 \qquad (5)$$

Esta relación da la definición de la escala Celsius en función de la escala fundamental de Kelvin.

Ilustración

Para expresar una temperatura de 25.00°C en kelvins se escribe

$$T / \mathrm{K} = 25.00^\circ\mathrm{C} / {}^\circ\mathrm{C} + 273.15 = 25.00 + 273.15 = 298.15$$

Nótese que las unidades se simplifican como si fueran números. Es el procedimiento denominado "cálculo dimensional" en el que una cantidad física (como la temperatura) se considera como el producto de un valor (25.00°C) por una unidad (1°C). La multiplicación de ambos lados de la igualdad por la unidad K nos da $T = 298.15$ K.

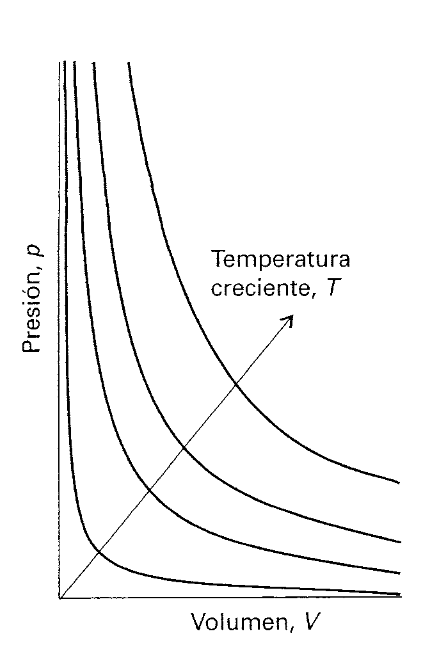
1.2 Leyes de los gases

La ecuación de estado de un gas a baja presión se estableció combinando una serie de leyes empíricas. Introduciremos primero estas leyes para mostrar a continuación cómo pueden asociarse en una única ecuación de estado $pV = nRT$.

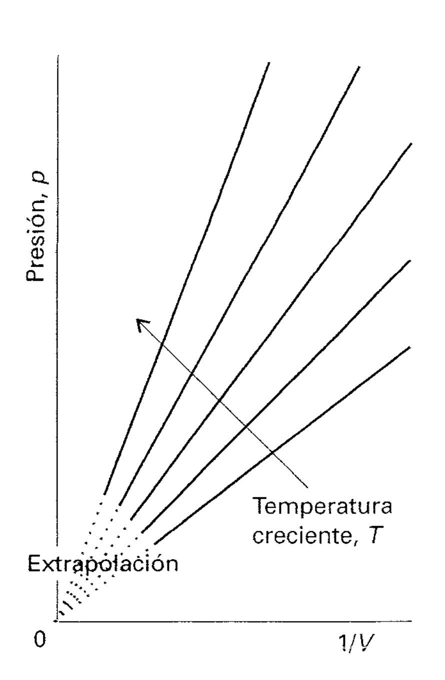
(a) Las leyes particulares de los gases

Robert Boyle, actuando por iniciativa de John Townley, mostró en 1661 que, dentro de los límites del error experimental, la presión y el volumen de una cantidad fija de un gas a temperatura constante cumplían la relación

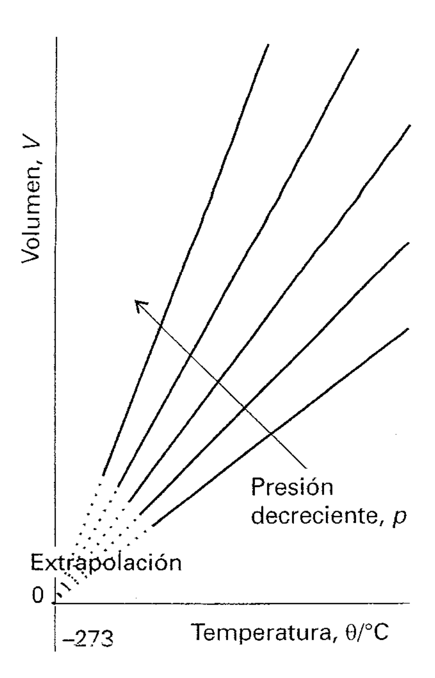
$$pV = \text{constante} \qquad (6)°$$



1.5 Dependencia presión-volumen de una cantidad fija de gas a diferentes temperaturas. Cada curva es una hipérbola (pV = constante) y recibe el nombre de isoterma.



1.6 Se obtienen rectas al representar la presión frente a $1/V$.



1.7 Variación del volumen de una cantidad fija de gas con la temperatura a diferentes presiones. Nótese que siempre la extrapolación a volumen cero se obtiene a –273.15°C.

Esta relación, conocida como **ley de Boyle**, muestra que, a temperatura constante, la presión de una muestra de un gas es inversamente proporcional a su volumen o, viceversa, el volumen que ocupa es inversamente proporcional a su presión:

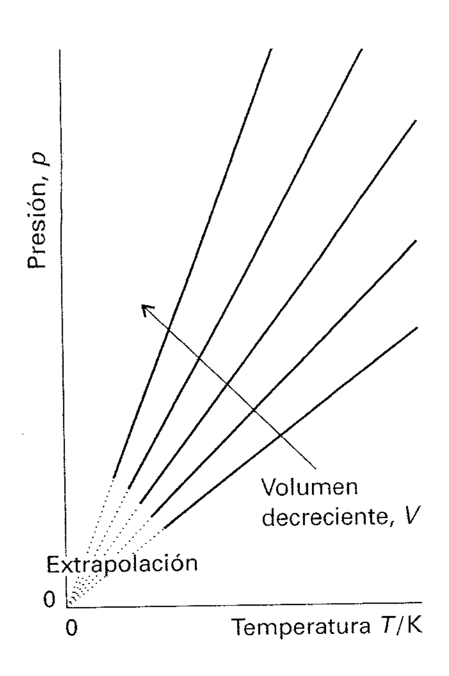
$$p \propto \frac{1}{V} \qquad V \propto \frac{1}{p} \tag{7}°$$

En la Figura 1.5 se ha representado la variación de la presión de una muestra de un gas al cambiar el volumen. Cada una de las curvas del gráfico obtenidas a temperatura constante recibe el nombre de **isoterma**. De acuerdo con la ley de Boyle, las isotermas de los gases son hipérbolas.[1] En la Fig. 1.6 se recoge la representación alternativa de la presión frente a 1/volumen.

Experimentos más modernos han demostrado que la ley de Boyle es válida sólo a bajas presiones, de forma que los gases reales la cumplen únicamente en el límite cuando la presión tiende a cero (que escribiremos como $p \rightarrow 0$). La ley de Boyle es un ejemplo de **ley límite**, una ley que en rigor sólo es cierta en un límite, en este caso $p \rightarrow 0$. Para identificar las ecuaciones que sólo son válidas en situaciones límite, como la Ec. 6, añadiremos un ° al número de la ecuación.

Como explicación molecular de la ley de Boyle se puede plantear que si se comprime una muestra de un gas a la mitad de su volumen, en un período de tiempo dado golpean las paredes el doble de las moléculas que lo hacían antes de la compresión. El resultado es que se dobla la fuerza media ejercida sobre las paredes de modo que, cuando el volumen se reduce a la mitad, la presión del gas se dobla y el producto $p \times V$ es una constante. La razón por la que la ley de Boyle es aplicable a todos los gases independientemente de su naturaleza química (teniendo en cuenta que la presión es baja) se encuentra en la elevada distancia promedio existente entre las moléculas de un gas a baja presión, lo que permite que no exista ningún tipo de influencia entre ellas y, por tanto, se muevan independientemente unas de otras. El científico francés Jacques Charles estableció otra importante pro-

1 Una hipérbola es la curva que se obtiene al representar y frente a x cuando xy = constante.



1.8 La presión también varía linealmente con la temperatura y extrapola a cero para $T = 0$ (−273.15°C).

piedad de los gases estudiando el efecto de la temperatura sobre el volumen de la muestra de un gas mantenida a presión constante. Observó que el volumen se incrementaba linealmente con la temperatura independientemente de la naturaleza del gas, siempre y cuando se trabajara a bajas presiones. Llegó a establecer la relación

$$V = \text{constante} \times (\theta + 273°\text{C}) \qquad \text{(a presión constante)} \qquad (8)°$$

(Recordemos que se utiliza θ para representar temperaturas en la escala Celsius). En la Fig. 1.7 se muestra la variación lineal del volumen con la temperatura que recoge esta ecuación. Las líneas son un ejemplo de **isobaras**, término empleado para identificar líneas que muestran la variación de propiedades a presión constante.

La Ecuación 8 sugiere que el volumen de un gas se hace cero a $\theta = -273°\text{C}$ por lo que el valor −273°C es un cero natural de la escala de temperaturas absolutas. Como hemos indicado anteriormente, una escala con el 0 en −273.15°C es equivalente a la escala termodinámica de temperaturas descrita por Kelvin, por lo que la **ley de Charles** se puede escribir

$$V = \text{constante} \times T \qquad \text{(a presión constante)} \qquad (9)°$$

Existe una versión alternativa de la ley de Charles obtenida cuando se controla la presión de una muestra de gas trabajando a volumen constante

$$p = \text{constante} \times T \qquad \text{(a volumen constante)} \qquad (10)°$$

Esta nueva versión muestra que la presión de un gas se anulará cuando su temperatura disminuya hasta 0 (Fig. 1.8).

La justificación molecular de la ley de Charles está en el hecho de que al elevar la temperatura de un gas se incrementa la velocidad media de sus moléculas. Las moléculas chocan con las paredes con mayor frecuencia y lo hacen además con un mayor impacto. El resultado es que se ejerce una mayor presión sobre las paredes del recipiente. El problema no resuelto es saber por qué la presión depende de una manera tan simple de la temperatura.

La parte final de la información experimental que necesitamos nos indica que a una presión y temperatura dadas, el volumen molar de un gas $V_m = V/n$, volumen por mol de moléculas, es aproximadamente el mismo para todos los gases. Esta observación implica que el volumen de una muestra de gas es proporcional a la cantidad de moléculas (en moles) existentes, y que la constante de proporcionalidad es independiente de la naturaleza del gas:

$$V = \text{constante} \times n \qquad \text{(a presión y temperatura constantes)} \qquad (11)°$$

Esta conclusión es una forma moderna del **principio de Avogadro** que nos dice que volúmenes iguales de gases diferentes que estén a la misma presión y temperatura contienen el mismo número de moléculas.

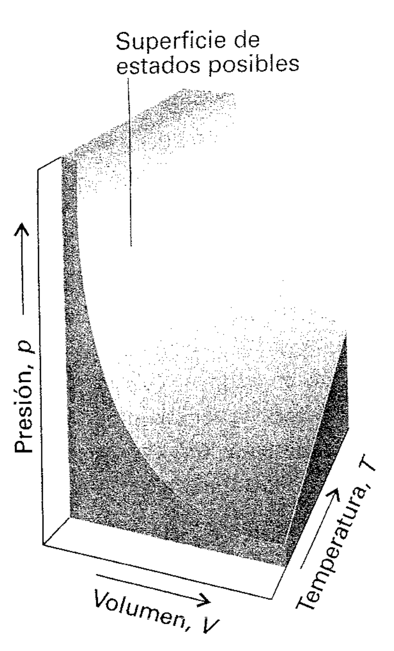
(b) La ley combinada de los gases

Las observaciones empíricas recogidas en las Ecs. 6-11 pueden combinarse en una expresión simple:

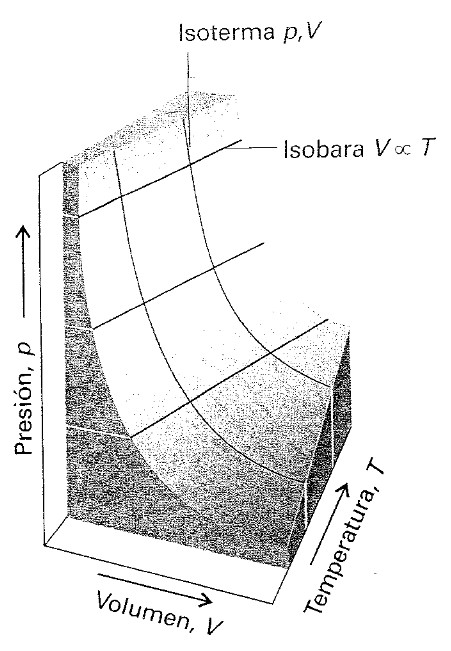
$$pV = \text{constante} \times nT$$

Esta expresión es consistente con la ley de Boyle (pV = constante) cuando n y T son constantes, con ambas formas de la ley de Charles ($p \propto T$, $V \propto T$) cuando n y V o p se mantienen constantes y con el principio de Avogadro ($V \propto n$) cuando p y T son constantes. A la constante de proporcionalidad, la cual se observó experimentalmente que era la misma para todos los gases, se le asigna el símbolo R y se la denomina **constante de los gases**. La expresión que resulta

$$pV = nRT \qquad (12)°$$



1.9 Una región de la superficie p, V, T de una cantidad dada de gas. Los puntos que forman la superficie representan los únicos estados posibles del gas.



1.10 Los cortes de la superficie de la Fig. 1.9 realizados a temperatura constante dan las isotermas de la Fig. 1.5 y los realizados a presión constante, las isobaras de la Fig. 1.7.

Tabla 1.2 La constante de los gases expresada en diferentes unidades

R
8.31451 J K^{-1} mol^{-1}
8.20578×10^{-2} L atm K^{-1} mol^{-1}
8.31451×10^{-2} L bar K^{-1} mol^{-1}
8.31451 Pa m^3 K^{-1} mol^{-1}
62.364 L Torr K^{-1} mol^{-1}
1.98722 cal K^{-1} mol^{-1}

es la llamada **ecuación del gas ideal**. Es la ecuación de estado aproximada de un gas, que es más exacta cuanto más cercana a cero sea la presión del gas. Un gas que cumple la Ecuación 12 en todo el rango de condiciones experimentales recibe el nombre de **gas ideal** (o gas perfecto). Un gas real se comporta tanto más como un gas ideal cuanto menor es la presión, y la Ecuación 12 lo describe con exactitud en el límite de $p \rightarrow 0$. Se puede determinar la constante R de los gases mediante la expresión $R = pV/nT$ aplicada a un gas en el límite de presión 0 (para garantizar que se comporta idealmente). No obstante, se puede obtener un valor más exacto midiendo la velocidad del sonido en un gas a baja presión y extrapolando su valor a presión cero. En la Tabla 1.2 se recoge el valor de R expresado en diferentes unidades.

La superficie de la Fig. 1.9 es una representación de la presión de una cantidad dada de gas en función de su volumen y la temperatura termodinámica, según la Ec. 12. La superficie representa los únicos estados posibles de un gas ideal: el gas no puede existir en estados que no correspondan a puntos de la superficie. Los cortes a la superficie (Fig. 1.10) dan lugar a los gráficos de las Figuras 1.5 y 1.7.

La ecuación del gas ideal es de gran importancia en la química física ya que sirve para obtener un amplio abanico de relaciones que se usan en termodinámica. Además, tiene una considerable utilidad práctica para calcular propiedades de un gas bajo variadas condiciones. Como ejemplo, el volumen de un gas ideal en las llamadas condiciones de **temperatura y presión ambiente estándar** (SATP), 298.15°C y 1 bar (exactamente 10^5 Pa), se puede calcular fácilmente a partir de $V_m = RT/p$ y resulta ser 24.790 L mol^{-1}. Según una definición previa, a **presión y temperatura estándar** (STP) de 0°C y 1 atm, el volumen molar de un gas ideal es 22.414 L mol^{-1}.

Ejemplo 1.3 Aplicación de la ecuación del gas ideal

En un proceso industrial, se calienta nitrógeno a volumen constante en un reactor a 500 K. Si el gas se ha introducido en el reactor a una presión de 100 atm y a una temperatura de 300 K, ¿cuál será la presión ejercida por el gas a la nueva temperatura de trabajo si éste se comporta como un gas ideal?

	n	p	V	T
Inicial	Igual	100	Igual	300
Final	Igual	?	Igual	500

2

Método Los datos conocidos y desconocidos se resumen en (2). Cabe esperar que la presión sea superior atendiendo al incremento de temperatura. Además, puesto que la presión es proporcional a la temperatura, podemos anticipar que la presión vendrá incrementada en un factor T_2/T_1, donde T_1 es la temperatura inicial y T_2 es la temperatura final. Para seguir un cierto formalismo, debemos indicar que cuando un problema incluye un cambio de condiciones de una cantidad constante de gas se puede utilizar la ecuación de los gases ideales desarrollada de la forma siguiente. Primero, escribamos la Ecuación 12 para las condiciones iniciales y finales:

$$\frac{p_1V_1}{T_1} = nR \qquad \frac{p_2V_2}{T_2} = nR$$

Puesto que n (en este problema) y R son constantes, se puede agrupar,

$$\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2}$$

Cualquier magnitud constante (volumen en este Ejemplo) se simplifica y los datos pueden sustituirse en la expresión resultante.

Respuesta Cancelando los volúmenes (puesto que $V_1 = V_2$) en ambos lados de la ecuación resulta

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

que se puede reordenar según

$$p_2 = \frac{T_1}{T_1} \times p_1$$

Sustituyendo los datos se obtiene:

$$p_2 = \frac{500\text{ K}}{300\text{ K}} \times (100\text{ atm}) = 167\text{ atm}$$

Comentario Experimentalmente se observa que la presión es realmente 183 atm en estas condiciones, por lo que la suposición de que el gas es ideal introduce un 10 % de error. La expresión $p_1V_1/T_1 = p_2V_2/T_2$ se denomina comúnmente *ley combinada de los gases.*

Autoevaluación 1.3 ¿Qué temperatura se alcanzará en la misma muestra a una presión de 300 atm?

[900 K]

(c) *Mezclas de gases*

La cuestión que necesitamos responder para tratar con mezclas de gases es cuál es la contribución de cada componente de la mezcla gaseosa a la presión total de la muestra. En el siglo XIX John Dalton realizó una serie de observaciones que le proporcionaron una respuesta que sintetizó en una ley:

> **Ley de Dalton:** la presión ejercida por una mezcla de gases ideales es la suma de las presiones parciales de los gases.

La **presión parcial** de un gas ideal es la presión que ejercería este gas si ocupara él solo el volumen total del recipiente. Es decir, si una cierta cantidad de H_2 ejerce una presión de 25 kPa cuando ocupa él solo el recipiente y una cierta cantidad de N_2 ejerce 80 kPa ocupando él solo el mismo recipiente a la misma temperatura, entonces la presión total cuando se mezclan los dos gases es la suma de ambas presiones parciales, o sea 105 kPa (suponiendo que los gases individuales y la mezcla se comportan idealmente). Generalizando, si la presión

parcial de un gas ideal A es p_A, la de un gas ideal B es p_B y así sucesivamente, la presión total cuando todos los gases se encuentran en el mismo recipiente a la misma temperatura es:

$$p = p_A + p_B + \cdots \qquad (13)°$$

donde, para cada sustancia J,

$$p_J = \frac{n_J RT}{V} \qquad (14)°$$

Ejemplo 1.4 Uso de la ley de Dalton

Un recipiente con un volumen de 10.0 L contiene 1.00 mol de N_2 y 3.00 moles de H_2 a 298 K. ¿Cuál es la presión total en atmósferas si cada componente se comporta como un gas ideal?

Método De las Ecs. 13 y 14 se deduce que la presión total cuando dos gases A y B ocupan un recipiente es

$$p = p_A + p_B = (n_A + n_B)\frac{RT}{V}$$

Para obtener la respuesta en atmósferas tomar $R = 8.206 \times 10^{-2}$ L atm K^{-1} mol^{-1}.

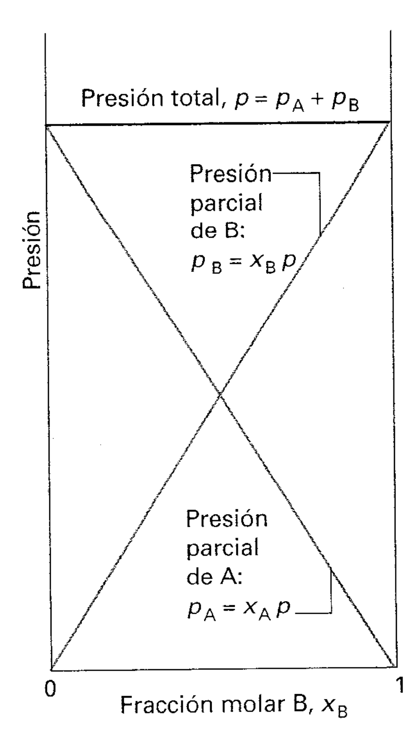
Respuesta En las condiciones reseñadas,

$$p = (1.00 \text{ mol} + 3.00 \text{ mol}) \times \frac{(8.206 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})}{10.0 \text{ L}}$$

$$= 9.78 \text{ atm}$$

Autoevaluación 1.4 Calcular la presión total que existirá cuando se añadan 1.00 mol de N_2 y 2.00 moles de O_2 al mismo recipiente (que ya contiene nitrógeno y oxígeno) a 298 K.

[17.1 atm]



1.11 Presiones parciales p_A y p_B de una mezcla binaria de gases (reales o ideales) de presión total p obtenidas al variar la composición desde A puro a B puro. La suma de las presiones parciales es igual a la presión total. Si los gases son ideales, entonces la presión parcial es también la presión que ejercería cada gas ocupando él solo el recipiente.

(d) Fracciones molares y presiones parciales

La introducción de la fracción molar de un componente J nos permite acercarnos al estudio de las mezclas de gases reales. Se define **fracción molar** de un gas J en una mezcla, x_J, como el tanto por uno de moléculas del componente existentes en la muestra (de número total de moléculas n):

$$x_J = \frac{n_J}{n} \qquad n = n_A + n_B + \cdots \qquad [15]$$

Cuando no están presentes moléculas de J, $x_J = 0$; cuando sólo hay moléculas de J, $x_J = 1$. En una mezcla de 1.00 mol de N_2 y 3.00 moles de H_2 (4 moles de moléculas en total) la fracción molar de N_2 es 0.25 y la de H_2 0.75. De la propia definición de x_J se desprende que cualquiera que sea la composición de la muestra se cumple

$$x_A + x_B + \cdots = 1 \qquad (16)$$

Redefinamos la **presión parcial** p_J de un gas J en una mezcla (cualquier gas, no exactamente un gas ideal) como:

$$p_J = x_J p \qquad [17]$$

donde p es la presión total de la mezcla (Fig. 1.11). Únicamente para una mezcla de gases ideales se puede identificar p_J con la presión ejercida por el gas J ocupando él solo el recipiente, situación en la que podremos calcular su valor mediante la Ec. 14.

De las Ecs. 16 y 17 se deduce que la suma de las presiones parciales es igual a la presión total.

$$p_A + p_B + \cdots = (x_A + x_B + \cdots)p = p \tag{18}$$

Esta relación es cierta tanto para gases reales como ideales.

Ejemplo 1.5 Cálculo de presiones parciales

La composición en tanto por ciento en masa de un aire seco al nivel del mar es, aproximadamente N_2 : 75.5; O_2 : 23.2; Ar : 1.3. ¿Cuál es la presión parcial de cada componente si la presión total es 1.00 atm?

Método Cabe esperar que las especies cuya fracción molar es elevada ejerzan comparativamente una presión parcial elevada. La Ec. 17 define las presiones parciales. Para utilizar dicha ecuación, necesitamos conocer las fracciones molares de los componentes. Para calcular las fracciones molares, definidas en la Ec. 15, usaremos el hecho de que la cantidad de moléculas J de masa molecular M_J en una muestra de masa m_J viene dada por $n_J = m_J / M_J$. Las fracciones molares son independientes de la masa total de la muestra, por lo que podemos considerar que es 100 g (lo que permite una conversión a porcentaje en masa muy sencilla).

Respuesta La cantidad de cada tipo de molécula presente en 100 g de aire es:

$$n(N_2) = \frac{(100\ \text{g}) \times 0.755}{28.02\ \text{g mol}^{-1}} = 2.69\ \text{mol}$$

$$n(O_2) = \frac{(100\ \text{g}) \times 0.232}{32.00\ \text{g mol}^{-1}} = 0.725\ \text{mol}$$

$$n(\text{Ar}) = \frac{(100\ \text{g}) \times 0.013}{39.95\ \text{g mol}^{-1}} = 0.033\ \text{mol}$$

Puesto que en conjunto $n = 3.45$ moles, las fracciones molares y las presiones parciales (obtenidas multiplicando la fracción molar por la presión total, 1 atm) son las siguientes:

	N_2	O_2	Ar
Fracción molar:	0.780	0.210	0.0096
Presión parcial/atm:	0.780	0.210	0.0096

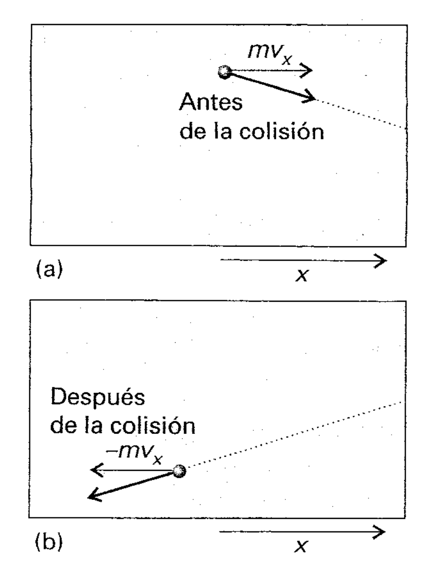
Comentario No se ha tenido que considerar que los gases son ideales: las presiones parciales se definen por $p_J = x_J p$ para cualquier gas.

Autoevaluación 1.5 Si se tiene en cuenta el dióxido de carbono, los porcentajes en masa son 75.52 (N_2), 23.15 (O_2), 1.28 (Ar) y 0.046 (CO_2). ¿Cuál es el valor de las diferentes presiones parciales si la presión total es 0.900 atm?

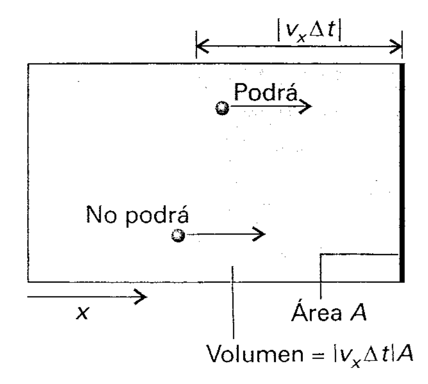
[0.703, 0.189, 0.0084, 0.00027 atm]

1.3 El modelo cinético de los gases

Hemos visto que las propiedades de un gas ideal se pueden interpretar cualitativamente sobre la base de un modelo en el cual se considera que las moléculas de un gas están en un movimiento continuo aleatorio. Veremos ahora cómo esta interpretación puede expresarse cuantitativamente empleando el **modelo cinético** de los gases, en el que se considera que la única contribución a la energía de un gas la aporta la energía cinética de las moléculas (esto es, la energía potencial de las interacciones entre las moléculas tiene una contribución despreciable en la energía total del gas). El modelo cinético es uno de los más destacables



1.12 La presión de un gas surge del impacto de sus moléculas sobre las paredes. En una colisión elástica de una molécula con una pared perpendicular al eje de las x, la componente x de la velocidad se invierte, mientras que las componentes y y z permanecen inalteradas.



1.13 Una molécula alcanzará la pared de la derecha en un intervalo Δt si se encuentra a una distancia $v_x\Delta t$ de la pared y se mueve hacia la derecha.

–y probablemente de los más bonitos– modelos planteados en química física ya que, a partir de un reducido número de supuestos, se deducen potentes conclusiones cuantitativas.

El modelo cinético de los gases se basa en tres supuestos:

1. El gas está formado por moléculas de masa m en un movimiento continuo aleatorio.
2. El tamaño de las moléculas es despreciable en el sentido de que sus diámetros son mucho menores que la distancia media recorrida entre colisiones.
3. Las moléculas no interaccionan, aparte de realizar colisiones perfectamente elásticas cuando están en contacto.

Una **colisión elástica** es aquella en la que no se excitan modos internos de movimiento; esto es, en la colisión se conserva la energía de traslación de las moléculas (permanece constante).

A partir de estos simples supuestos, se deduce que la presión y el volumen de un gas están relacionados por la siguiente expresión:

$$pV = \tfrac{1}{3}nMc^2 \qquad (19)°$$

donde $M = mN_A$ es la masa molar de las moléculas y c es la **velocidad cuadrática media** de las moléculas (raíz cuadrada de la media del cuadrado de las velocidades v de las moléculas):

$$c = \langle v^2 \rangle^{1/2} \qquad [20]$$

La deducción de la Ec. 19 se desarrolla en la Justificación 1.1.

Justificación 1.1

Consideremos la disposición de la Fig. 1.12. Cuando una partícula de masa m que se mueve con una componente de velocidad paralela al eje de las x, v_x, choca con la pared a la derecha y es reflejada, su momento lineal (el producto de su masa por su velocidad) cambia desde mv_x, antes de la colisión, a $-mv_x$ después de la colisión (cuando se mueve en dirección opuesta). Por tanto, el momento varía $2mv_x$ en cada colisión (las componentes y y z permanecen inalteradas). En un intervalo Δt muchas moléculas chocan con la pared por lo que el cambio total del momento será el producto de la variación del momento de cada molécula multiplicado por el número de moléculas que alcanzan la pared durante el intervalo.

Vamos ahora a calcular el número de moléculas que chocan durante el intervalo Δt. Puesto que una molécula con una componente de velocidad v_x puede desplazarse una distancia $v_x\Delta t$ a lo largo del eje x en un intervalo Δt, todas las moléculas que se encuentren dentro de una distancia $v_x\Delta t$ de la pared chocarán con ella si se desplazan en su dirección (Fig. 1.13). Se deduce que, si la pared tiene una superficie A, todas las partículas que se encuentren en un volumen $A \times v_x\Delta t$ alcanzarán la pared (si se desplazan en su dirección). Si la densidad de partículas es nN_A/V, donde n indica la cantidad total de moléculas en el recipiente de volumen V y N_A es el número de Avogadro, entonces el número de moléculas en el volumen $Av_x\Delta t$ es $(nN_A/V) \times Av_x\Delta t$.

En promedio, en cada instante la mitad de las partículas se mueven hacia la derecha y la otra mitad hacia la izquierda. Por tanto, el número medio de colisiones con la pared en el intervalo Δt es $\tfrac{1}{2}nN_AAv_x\Delta t/V$. La variación total del momento en ese intervalo será el producto de este número por el cambio $2mv_x$:

$$\text{Variación del momento} = \frac{nN_AAv_x\Delta t}{2V} \times 2mv_x = \frac{nmN_AAv_x^2\Delta t}{V}$$

$$= \frac{nMAv_x^2\Delta t}{V}$$

donde $M = mN_A$.

A continuación, para identificar la fuerza, calcularemos la velocidad de variación del momento, que es el valor de la variación dividido por el intervalo de tiempo Δt en que se produce:

$$\text{Velocidad de variación del momento} = \frac{nMAv_x^2}{V}$$

Esta velocidad de variación del momento es igual a la fuerza (de acuerdo con la segunda ley de Newton del movimiento), por lo que la presión, fuerza por unidad de superficie es:

$$\text{Presión} = \frac{nMv_x^2}{V}$$

No todas las moléculas se mueven con la misma velocidad, por lo que la presión que se mide p es realmente una media (indicada $\langle \cdots \rangle$) de la cantidad calculada:

$$p = \frac{nM\langle v_x^2 \rangle}{V}$$

La expresión se parece ya a la ecuación de estado de un gas ideal.

Puesto que las moléculas se mueven aleatoriamente (y no existe un flujo neto en una dirección concreta), la velocidad media a lo largo del eje de las x es la misma que a lo largo de las direcciones y y z. Resulta por tanto que

$$c^2 = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle, \quad \text{lo que implica que } \langle v_x^2 \rangle = \tfrac{1}{3}c^2$$

La Ec. 19 es inmediata.

La Ec. 19 es uno de los resultados clave del modelo cinético. Observamos que si la velocidad cuadrática media de las moléculas depende sólo de la temperatura, entonces a temperatura constante

$$pV = \text{constante}$$

que es la expresión de la ley de Boyle.

(a) Velocidades moleculares

Si la Ec. 19 es idéntica a la ecuación de estado de un gas ideal, los términos situados a la derecha de la igualdad deben ser iguales a nRT. Por consiguiente, la velocidad cuadrática media de las moléculas de un gas a una temperatura T debe venir dada por la expresión

$$c = \left(\frac{3RT}{M}\right)^{1/2} \qquad (21)°$$

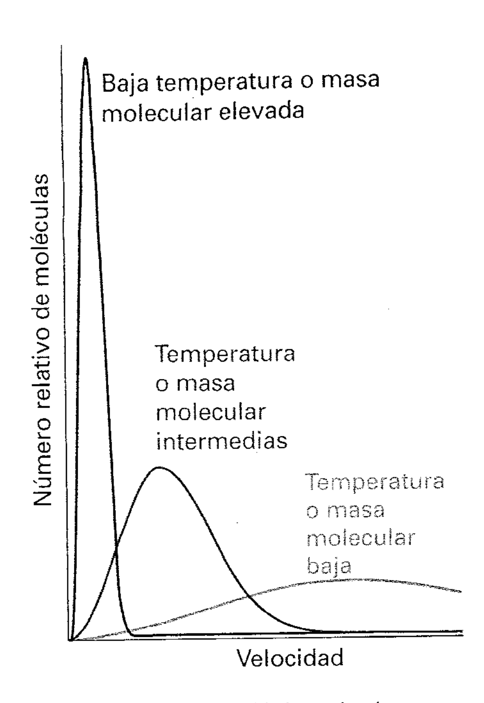
Podemos concluir que la velocidad cuadrática media de las moléculas de un gas es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura e inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa molar. Por tanto, cuanto más elevada es la temperatura, en promedio, más rápidamente se mueven las moléculas y, a una temperatura dada, las moléculas pesadas se desplazan más lentamente en promedio que las ligeras. Las ondas de sonido son ondas de presión, por lo que para poderse propagar las moléculas del gas deben desplazarse para formar regiones de altas y bajas presiones. Es de esperar que la velocidad cuadrática media de las moléculas sea comparable a la velocidad del sonido en el aire (340 ms^{-1}).

Ilustración

La masa molar del CO_2 es 44.01 g mol^{-1}. Por lo tanto, de la Ec. 21 se deduce que a 298 K

$$c = \left(\frac{3 \times (8.3145\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}) \times (298\ \text{K})}{44.01 \times 10^{-3}\ \text{kg mol}^{-1}}\right)^{1/2} = 411\ \text{m s}^{-1}$$

Para obtener este resultado hemos tomado R en unidades SI y 1 J = 1 kg m^2 s^{-2}.



1.14 Distribución de velocidades moleculares en función de la temperatura y la masa molar. Nótese que la velocidad más probable (correspondiente al máximo de la distribución) se incrementa al elevar la temperatura o disminuir la masa molar, condiciones en las que la distribución se ensancha.

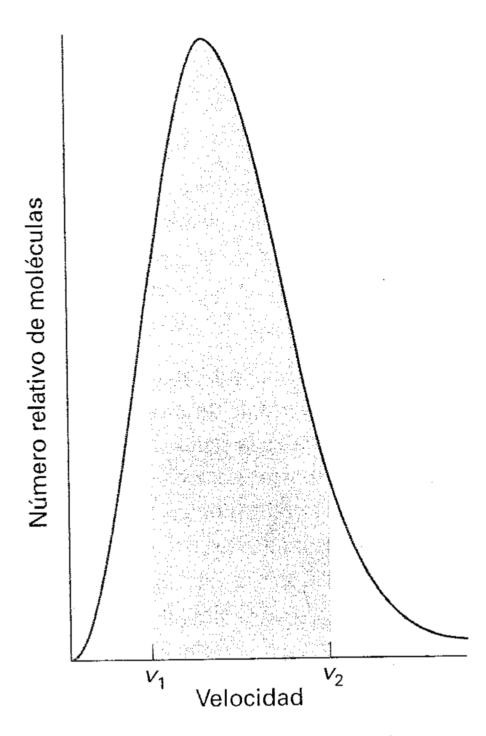
La Ec. 21 es una expresión de la velocidad cuadrática media de las moléculas. No obstante, para un gas real las velocidades de las moléculas individuales se distribuyen en un amplio rango y las colisiones en el gas redistribuyen continuamente las velocidades entre las moléculas. Puede darse el caso de que una molécula que se mueve rápidamente antes de una colisión sea acelerada a una velocidad mucho más alta después de la colisión y vuelva a frenarse como resultado de una nueva colisión. La fracción de moléculas que tienen velocidades en el intervalo v a $v + dv$ es proporcional a la amplitud del intervalo y se escribe $f(v)dv$, donde $f(v)$, que varía con la velocidad v, es la denominada **distribución de velocidades**. J.C. Maxwell dedujo la forma exacta de f,

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT} \tag{22}$$

Esta expresión se conoce como la **distribución de velocidades de Maxwell** y su deducción se recoge en la *Justificación 1.2*. Sus principales características se recogen en la Fig. 1.14. Se puede observar que el rango de velocidades se amplía al incrementar la temperatura. Moléculas más ligeras presentan también una distribución de velocidades más amplia que las moléculas pesadas. Para utilizar la Ec. 22 de forma cuantitativa para calcular la fracción de moléculas que se encuentran en un estrecho intervalo de velocidades Δv, se evalúa $f(v)$ a la velocidad de interés y se multiplica por la amplitud del intervalo de velocidades de interés (esto es, se formula $f(v)\,\Delta(v)$. Si se quiere utilizar la distribución para calcular la fracción en un intervalo de velocidades que es demasiado amplio para poder ser considerado infinitesimal, se debe calcular la integral:

$$\text{Fracción en el intervalo comprendido entre } v_1 \text{ y } v_2 = \int_{v_1}^{v_2} f(v)\, dv \tag{23}$$

Esta integral es el área definida en la representación de f en función de v y, excepto en ciertos casos especiales, debe evaluarse numéricamente utilizando *software* matemático (Fig. 1.15).



1.15 Para calcular cuál es la probabilidad de que una molécula tenga una velocidad comprendida entre v_1 y v_2, se integra la distribución entre ambos límites; la integral es igual al área delimitada por la curva entre ambos límites, como se muestra en la figura.

Justificación 1.2

La probabilidad de que la velocidad de una molécula esté en el intervalo definido por v_x y $v_x + dv_x$, v_y y $v_y + dv_y$, v_z y $v_z + dv_z$ es proporcional a la amplitud de los intervalos y depende de la magnitud de las componentes, y se escribe $f(v_x,v_y,v_z)\, dv_x dv_y dv_z$. Teniendo en cuenta que la probabilidad de que una molécula tenga una componente de la velocidad paralela al eje de las x concreta es independiente de la probabilidad de que tenga valores concretos de las componentes y y z, podemos escribir $f(v_x,v_y,v_z) = f(v_x)\, f(v_y)\, f(v_z)$. Además, puesto que la probabilidad de encontrar una molécula cuya componente x de la velocidad esté en el intervalo $+|v_x|$ a $+ |v_x| + dv_x$ es la misma que la de encontrarla en el intervalo $-|v_x|$ a $-|v_x| - dv_x$, $f(v_x)$ debe depender del cuadrado de v_x, por lo que $f(v_x) = f(v_x^2)$ para la componente v_x, e igual sucederá para las componentes v_y y v_z. Sustituyendo en la expresión anterior $f(v_x,v_y,v_z) = f(v_x^2)\, f(v_y^2)\, f(v_z^2)$.

Consideremos que la probabilidad de que una molécula esté comprendida en un cierto intervalo es independiente de la dirección de desplazamiento, esto es, consideremos que $f(v_x, v_y, v_z)$ depende solamente del módulo v (con $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$) y no de las componentes. Es decir, consideramos que la probabilidad de que una molécula con una velocidad (1.0, 2.0, 3.0) km s^{-1} y de módulo 3.7 km s^{-1} tenga una velocidad en un cierto intervalo infinitesimal es la misma probabilidad de que una molécula con una velocidad (2.0, −1.0, −3.0) km s^{-1}, o cualquier otro conjunto de componentes cuyo módulo sea 3.7 km s^{-1}, tenga una velocidad en el mismo intervalo infinitesimal. En estas condiciones se cumplirá que $f(v_x,v_y,v_z) = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$.

Combinando las conclusiones obtenidas en los párrafos anteriores,

$$f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = f(v_x^2)\, f(v_y^2)\, f(v_z^2)$$

Únicamente una función exponencial es capaz de cumplir esta igualdad (puesto que $e^a e^b = e^{a+b}$), por lo que podremos concluir que

$$f(v_x) = Ke^{\pm \zeta v_x^2}$$

Donde K y ζ (zeta) son constantes y $f(v_x) = f(v_x^2)$. Puesto que la distribución es independiente de la dirección, las dos constantes son iguales para $f(v_y)$ y $f(v_z)$. Además, puesto que la probabilidad de que una molécula tenga una velocidad muy elevada es muy baja, se puede despreciar la solución con el término exponencial $+\zeta v_x^2$.

Teniendo en cuenta que la velocidad de una molécula debe estar comprendida en el intervalo $-\infty < v_x < \infty$, podremos determinar la constante K a partir de:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x)\, dv_x = 1 \tag{24}$$

Sustituyendo la expresión de $f(v_x)$

$$1 = K\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\zeta v_x^2}\, dv_x = K\left(\frac{\pi}{\zeta}\right)^{1/2}$$

se obtiene $K = (\zeta/\pi)^{1/2}$. Para determinar ζ calcularemos la velocidad cuadrática media. El primer paso es escribir

$$\langle v_x^2\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x)\, dv_x = \left(\frac{\zeta}{\pi}\right)^{1/2}\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-\zeta v_x^2}\, dv_x$$

$$= \left(\frac{\zeta}{\pi}\right)^{1/2}\times\frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{\zeta^3}\right)^{1/2} = \left(\frac{1}{2\zeta}\right)$$

por lo que,

$$c = (\langle v_x^2\rangle + \langle v_x^2\rangle + \langle v_x^2\rangle)^{1/2} = \left(\frac{3}{2\zeta}\right)^{1/2}$$

No obstante, como anteriormente habíamos demostrado que $c = (3RT/M)^{1/2}$, tenemos que $\zeta = M/2RT$. Sustituyendo se tiene

$$f(v_x) = \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{1/2} e^{-Mv_x^2/2RT} \tag{25}$$

La probabilidad de que una molécula tenga una velocidad cuyos componentes estén incluidos en los intervalos v_x y $v_x + dv_x$, v_y y $v_y + dv_y$, v_z y $v_z + dv_z$ es

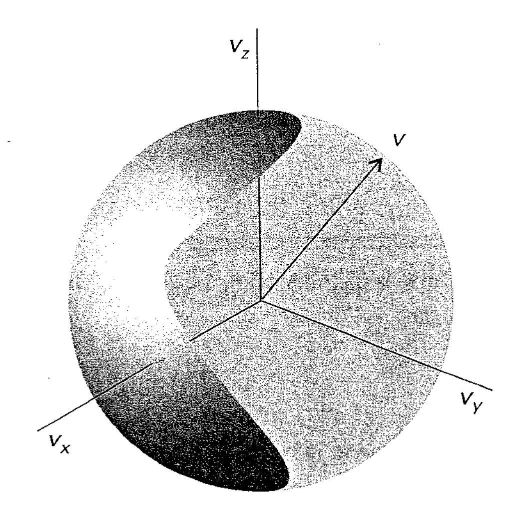
$$f(v_x, v_y, v_z)\, dv_x dv_y dv_z = f(v_x)f(v_y)f(v_z)\, dv_x dv_y dv_z$$

$$= \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} e^{-Mv^2/2RT}\, dv_x dv_y dv_z$$

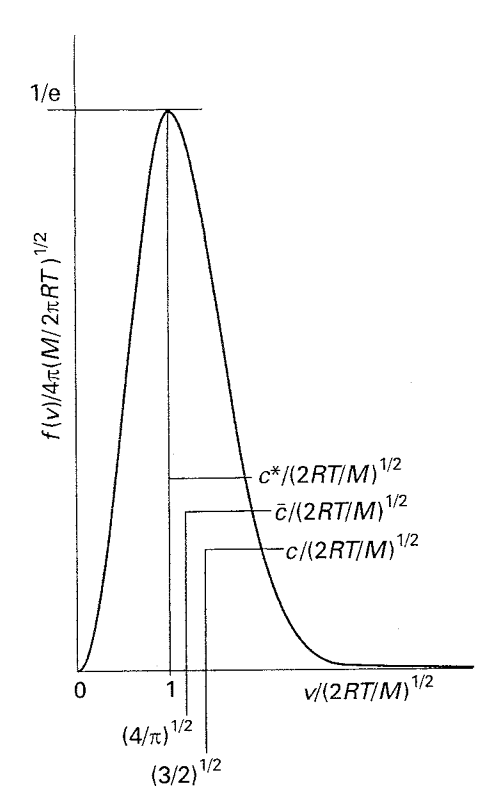
Finalmente, la probabilidad de que una molécula tenga una velocidad cuyo módulo esté comprendido en el intervalo definido entre v y $v + dv$ independientemente de la dirección, es la suma de las probabilidades de que una velocidad se encuentre en cualquiera de los elementos de volumen $dv_x dv_y dv_z$ que definen una corona esférica de radio v (Fig. 1.16). La suma de los elementos de volumen que aparecen a la derecha de la igualdad en la anterior ecuación es exactamente el volumen de esa corona $4\pi v^2\, dv$, por lo que,

$$f(v_x) = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT}$$

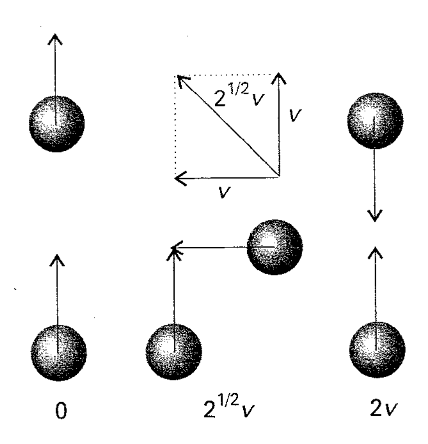
que no es otra que la Ec. 22.



1.16 Para calcular la probabilidad de que una molécula tenga una velocidad comprendida entre v y $v + dv$, se debe calcular la probabilidad total de que una molécula tenga una velocidad que corresponda a un punto cualquiera de la superficie de una esfera de radio $v = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2}$, lo que se consigue sumando las probabilidades de que esté en un elemento de volumen $dv_x dv_y dv_z$ a una distancia v del origen.



1.17 Compendio de las conclusiones que se pueden deducir de la distribución de Maxwell de moléculas de masa molar M a la temperatura T: c^* es la velocidad más probable, $\bar{c}$ es la velocidad media y c es la velocidad cuadrática media.



1.18 Imagen simplificada para demostrar que la velocidad media relativa de las moléculas de un gas está relacionada con su velocidad media. Cuando las moléculas se mueven en la misma dirección, la velocidad media relativa es nula, mientras que es $2v$ cuando lo hacen en direcciones opuestas. La dirección de aproximación más probable es la lateral, situación para la cual la velocidad media relativa es $2^{1/2}v$. Teniendo en cuenta las posibles trayectorias, cabe esperar que el valor de la velocidad media relativa global no difiera mucho de $2^{1/2}v$, tal como se ha podido confirmar mediante cálculos más precisos.

Ejemplo 1.6 Cálculo de la velocidad media de las moléculas de un gas

¿Cuál es la velocidad media $\bar{c}$ de las moléculas de N_2 en el aire a 25°C?

Método Se nos pregunta cómo calcular la velocidad media, no la velocidad cuadrática media. El valor medio de la velocidad se calcula sumando el conjunto de productos obtenido al multiplicar cada velocidad por la fracción de moléculas que tienen dicha velocidad. Si la velocidad puede tomar cualquier valor del intervalo analizado (función continua), entonces la suma se sustituye por una integral. Empleando esta metodología en nuestro problema, la velocidad media $\bar{c}$ se obtiene resolviendo la integral

$$\bar{c} = \int_0^\infty v f(v)\, dv$$

donde $vf(v)$ es el producto de la velocidad por la fracción de moléculas que tienen una velocidad entre v y $v + dv$, $f(v)$, calculable mediante la Ec. 22.

Respuesta La integral requerida es:

$$\bar{c} = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2}\int_0^\infty v^3 e^{-Mv^2/2RT} dv$$

$$= 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} \times \tfrac{1}{2}\left(\frac{2RT}{M}\right)^2 = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2}$$

Sustituyendo los datos del problema tenemos

$$\bar{c} = \left(\frac{8 \times (8.3145\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}) \times (298\ \text{K})}{\pi \times (28.02 \times 10^{-3}\ \text{kg mol}^{-1})}\right)^{1/2} = 475\ \text{m s}^{-1}$$

Para evaluar la integral hemos utilizado la siguiente solución extraída de las tablas de integrales (o *software*),

$$\int_0^\infty x^3 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^2}$$

Autoevaluación 1.6 Calcular por integración la velocidad cuadrática media de las moléculas. Emplear la integral

$$\int_0^\infty x^4 e^{-ax^4} dx = \tfrac{3}{8}\left(\frac{\pi}{a^5}\right)^{1/2}$$

[$c = (3RT/M)^{1/2}$, 515 m s^{-1}]

Como se muestra en el Ejemplo 1.6, puede utilizarse la distribución de Maxwell para calcular la velocidad media, $\bar{c}$, de las moléculas de un gas:

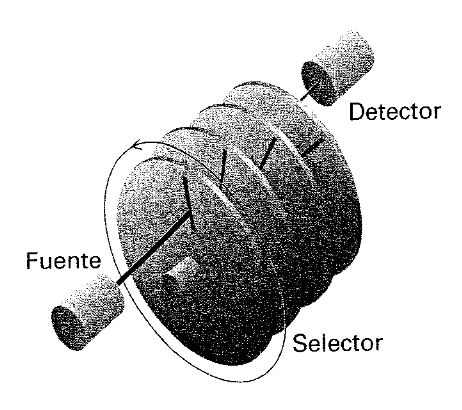
$$\bar{c} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2} \quad (26)$$

y también la velocidad más probable c^*, que corresponde al máximo de la distribución y viene dada por la ecuación:

$$c^* = \left(\frac{2RT}{M}\right)^{1/2} \quad (27)$$

La Figura 1.17 muestra estas magnitudes. Otra magnitud calculable a partir de la distribución es la denominada **velocidad media relativa**, $\bar{c}_{rel}$, definida como la velocidad media a la que una molécula se acerca a otra y cuyo valor es

$$\bar{c}_{rel} = 2^{1/2}\bar{c} \quad (28)$$



1.19 Un selector de velocidades. Las moléculas se generan en una fuente (que puede ser un horno con un pequeño orificio en una pared) y se mueven en un haz a través de los discos en rotación. Sólo alcanzarán el detector aquellas moléculas cuya velocidad les permita atravesar cada una de las ranuras. Así, el número de moléculas lentas lo podremos calcular haciendo girar lentamente los discos y el número de moléculas rápidas lo calcularemos girando los discos con rapidez.

Deducir este resultado es bastante más complicado, pero el diagrama de la Fig. 1.18 nos puede ayudar a demostrar que es plausible. Se puede generalizar la definición de velocidad media relativa para el caso de dos moléculas distintas de masas m_A y m_B:

$$\bar{c}_{rel} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \qquad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \tag{29}$$

Cabe destacar que en la expresión aparecen masas moleculares (no masas molares) y la **constante de Boltzmann** $k = R/N_A$; μ es la **masa reducida** de las moléculas. Cuando éstas son idénticas (esto es, $m_A = m_B = m$ y, por tanto, $\mu = \frac{1}{2}m$), la Ec. 29 se reduce a la 28.

La distribución de Maxwell ha sido verificada experimentalmente. Por ejemplo, se pueden medir directamente velocidades moleculares mediante un selector de velocidades (Fig. 1.19). Los discos en movimiento tienen unas ranuras que permiten el paso a su través únicamente de aquellas moléculas que se muevan a una cierta velocidad, y el número de moléculas que lo atraviesan puede medirse directamente con un detector.

(b) La frecuencia de colisión

El modelo cinético nos permite obtener una imagen más exacta de los fenómenos que se producen en un gas. Entre otros parámetros nos permite calcular la frecuencia con que se producen las colisiones moleculares y la distancia media que recorre una molécula entre colisiones.[2]

Existe "contacto" cuando los centros de las dos moléculas están a una distancia d, denominada **diámetro de colisión**, que es del orden de los diámetros de las moléculas (en el caso de esferas duras impenetrables, d es el diámetro). La *Justificación 1.3* usa la teoría cinética para deducir la **frecuencia de colisión** z, número de colisiones realizadas por una molécula dividido por el intervalo de tiempo en que se han contado estas colisiones. Para un gas con N moléculas en un volumen V, la frecuencia de colisión es

$$z = \sigma \bar{c}_{rel} \mathcal{N} \qquad \sigma = \pi d^2 \tag{30}^\circ$$

con $\mathcal{N} = N/V$ y $\bar{c}_{rel}$ viene dada por la Ec. 28. El área σ es la denominada **sección de colisión** de las moléculas. En la Tabla 1.3 se recogen unos cuantos valores típicos de secciones de colisión (obtenidos mediante las técnicas descritas en la Sección 22.5). De forma similar podemos expresar z en función de la presión,

$$z = \frac{\sigma \bar{c}_{rel} p}{kT} \tag{31}^\circ$$

Tabla 1.3* Secciones de colisión

	σ/nm^2
Benceno, C_6H_6	0.88
Dióxido de carbono, CO_2	0.52
Helio, He	0.21
Nitrógeno, N_2	0.43

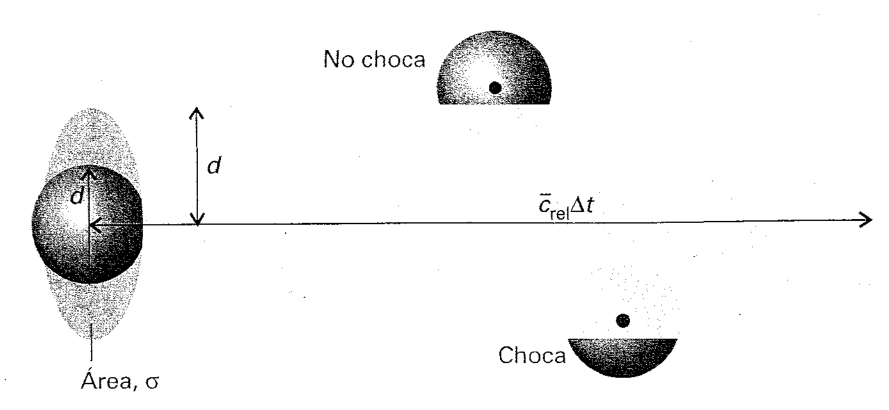
* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos* al final del volumen.

Justificación 1.3

Consideremos que se ha fijado la posición de todas las moléculas, excepto una. Analicemos qué pasa cuando una molécula se desplaza a través del gas con una velocidad media relativa $\bar{c}_{rel}$ en un tiempo Δt. En este movimiento la molécula define un "cilindro de colisión" con una sección de área $\sigma = \pi d^2$, una longitud $\bar{c}_{rel}\Delta t$ y, por tanto, un volumen $\sigma\bar{c}_{rel}\Delta t$ (Fig. 1.20). El número de moléculas estacionarias cuyo centro se encuentra dentro del cilindro se obtiene multiplicando el volumen del tubo por la densidad de partículas $\mathcal{N} = N/V$, y es $\mathcal{N}\sigma\bar{c}_{rel}\Delta t$. Este valor coincide con el número de contactos medido en el intervalo Δt, por lo que el número de colisiones por unidad de tiempo es $\mathcal{N}\sigma\bar{c}_{rel}$. Con la ecuación del gas ideal se obtiene la expresión en función de la presión del gas y:

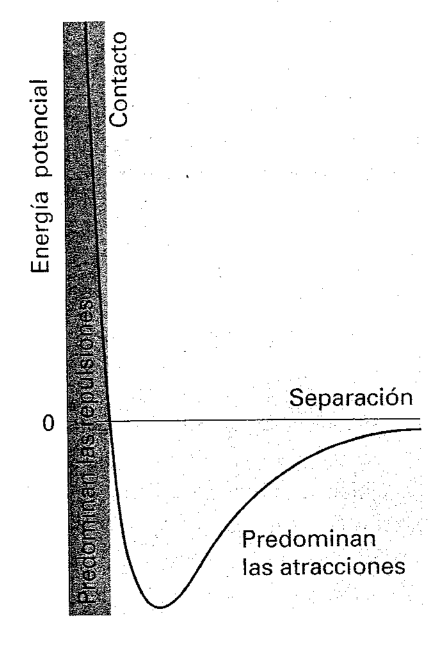
$$\frac{N}{V} = \frac{nN_A}{V} = \frac{pN_A}{RT} = \frac{p}{kT}$$

2 El modelo cinético también proporciona la base para determinar cuán rápidamente se transportan las propiedades físicas a través de un gas, Capítulo 24, y para calcular las velocidades de las reacciones químicas, Capítulo 27.



1.20 En un intervalo Δt, una molécula de diámetro d barre un cilindro de diámetro $2d$ y longitud $\bar{c}_{rel}\Delta t$. En este movimiento la molécula se encontrará con otras moléculas cuyos centros estén dentro del cilindro y cada uno de estos encuentros contará como una colisión. En la práctica, el cilindro no es recto ya que cambia su dirección en cada colisión. En cualquier caso, el volumen barrido será el mismo, por lo que puede utilizarse la versión recta del cilindro como base de cálculo.

La Ec. 30 nos indica que, en una muestra cuyo volumen se mantiene constante, la frecuencia de colisión se incrementa al elevar la temperatura. Esto es debido a que la velocidad media relativa se incrementa con la temperatura. Por su parte, la Ec. 31 nos indica que, a temperatura constante, la frecuencia de colisión es directamente proporcional a la presión. Tal proporcionalidad es plausible ya que cuanto mayor es la presión, mayor es la densidad de moléculas en la muestra, con lo que será mayor el número de colisiones entre ellas aunque no varíe su velocidad media. Para una molécula de N_2 en una muestra a 1 atm y 25°C, $z \approx 7 \times 10^9\ s^{-1}$, lo que indica que una molécula dada choca alrededor de 7×10^9 veces cada segundo. Empezamos a conocer la escala de tiempo de los fenómenos que se producen en los gases.



1.21 Variación de la energía potencial de dos moléculas en función de la distancia que las separa. La elevada energía potencial positiva observada a distancias muy cortas indica que la interacción entre las moléculas es fuertemente repulsiva. A distancias intermedias dominan las interacciones atractivas, obteniéndose una energía potencial negativa. A elevadas distancias (derecha de la figura), la energía potencial se anula como resultado de la inexistencia de interacciones entre las moléculas.

(c) El recorrido libre medio

Si se conoce la frecuencia de colisión, se puede calcular el **recorrido libre medio** λ definido como la distancia media recorrida entre colisiones por una molécula en movimiento. Que una molécula choque con una frecuencia z quiere decir que estará moviéndose libremente entre dos colisiones un tiempo $1/z$ en el que habrá recorrido la distancia $(1/z)\bar{c}$. Por tanto, el recorrido libre medio será

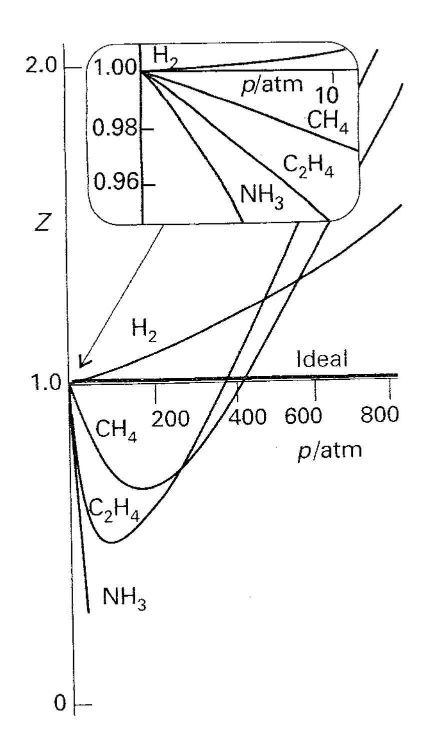
$$\lambda = \frac{\bar{c}}{z} \qquad (32)$$

Introduciendo la expresión de z de la Ec. 31 queda

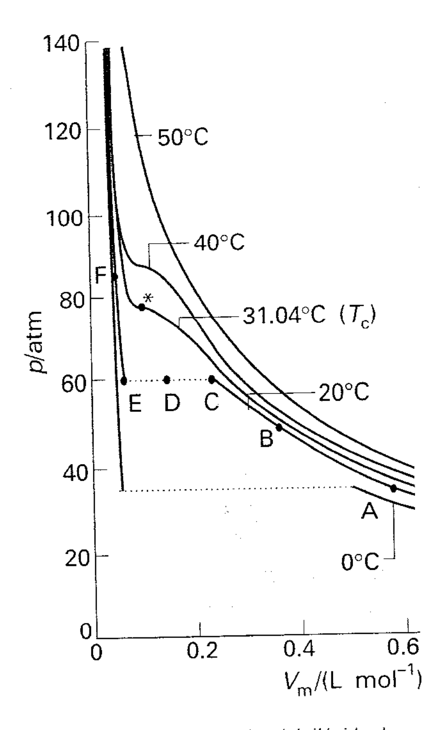
$$\lambda = \frac{kT}{2^{1/2}\sigma p} \qquad (33)$$

expresión que nos indica que si se dobla la presión, se reduce a la mitad el recorrido libre medio. Un recorrido libre medio típico en nitrógeno gas a 1 atm es 70 nm, equivalente a 10^3 diámetros moleculares aproximadamente. Aunque en la Ec. 33 aparece la temperatura, puesto que en una muestra a volumen constante la presión es directamente proporcional a T, el cociente T/p permanece constante al incrementar la temperatura. En consecuencia, el recorrido libre medio es independiente de la temperatura en una muestra de gas introducida en un recipiente de volumen constante. Es el número de moléculas presente en un volumen dado, y no la velocidad con la que se desplazan las moléculas, lo que determina la distancia entre colisiones.

Resumiendo, un gas típico (como N_2 u O_2) a 1 atm y 25°C se puede describir como un conjunto de moléculas que se desplazan a una velocidad media de unos 350 m s^{-1}. Cada molécula sufre una colisión cada 1 ns aproximadamente y se desplaza entre 10^2 y 10^3 diámetros entre cada colisión. El modelo cinético de los gases es válido (y el gas se comporta



1.22 Variación del factor de compresión $Z = pV_m/RT$ con la presión para diferentes gases a 0°C. Para un gas ideal $Z = 1$ a cualquier presión. Nótese que aunque todas las curvas tienden a 1 cuando $p \rightarrow 0$, lo hacen con pendientes diferentes.



1.23 Isotermas experimentales del dióxido de carbono a diferentes temperaturas. La "isoterma crítica", isoterma a la temperatura crítica, es la de 31.04°C. Se ha marcado con una estrella el punto crítico.

como quasi-ideal) si el diámetro de las moléculas es mucho menor que el recorrido libre medio ($d \ll \lambda$), situación en la que las moléculas se encuentran la mayor parte del tiempo muy alejadas unas de otras.

Los gases reales

Los gases reales no obedecen exactamente las leyes de los gases ideales. Desviaciones de la ley son particularmente importantes a elevadas presiones y bajas temperaturas, especialmente cuando el gas está en condiciones de licuar.

1.4 Interacciones moleculares

Los gases reales presentan desviaciones respecto al comportamiento de un gas ideal debido a que las moléculas del gas interaccionan entre sí. Las fuerzas de repulsión entre las moléculas facilitan la expansión y las fuerzas de atracción facilitan la compresión.

Las fuerzas de repulsión son significativas sólo cuando las moléculas prácticamente están en contacto; son interacciones de corto alcance, incluso en una escala medida en diámetros moleculares (Fig. 1.21). Puesto que son interacciones de corto alcance, cabe esperar que las repulsiones sean importantes sólo cuando las moléculas estén en promedio casi juntas. Ésta es la situación que existirá a presiones elevadas, condiciones en las que un gran número de moléculas ocupa un pequeño volumen. Por otra parte, las fuerzas intermoleculares de atracción son de un alcance relativamente largo y son efectivas por encima de algunos diámetros moleculares. Son importantes cuando las moléculas están suficientemente cerca pero no necesariamente en contacto (a distancias de separación intermedias, como se muestra en la Fig. 1.21). Si las moléculas están muy separadas prácticamente no existen fuerzas de atracción (límite derecho en la Fig. 1.21). Las fuerzas intermoleculares pueden ser importantes si la temperatura es suficientemente baja, condición en la que las moléculas se mueven a una velocidad media tan lenta que pueden ser capturadas por otra. A baja presión, condición en la que la muestra ocupa un gran volumen, las moléculas están tan separadas la mayor parte del tiempo que las fuerzas intermoleculares son irrelevantes y el gas se comporta como un gas ideal. A presiones moderadas, condiciones en las que las moléculas se encuentran separadas en promedio unos pocos diámetros moleculares, las fuerzas de atracción dominan sobre las de repulsión. En este caso, cabe esperar que el gas sea más compresible que un gas ideal ya que las fuerzas facilitan el acercamiento de las moléculas. A presión elevada, cuando en promedio las moléculas están muy próximas, dominan las fuerzas de repulsión y cabe esperar que el gas sea menos compresible ya que, ahora, las fuerzas favorecen la separación de las moléculas.

(a) El factor de compresión

Se define **factor de compresión** *Z* como

$$Z = \frac{pV_m}{RT} \quad [34]$$

Representando *Z* frente a la presión se puede poner de manifiesto que los gases reales reflejan la dependencia de las fuerzas con la distancia que se ha descrito antes. En particular, puesto que para un gas ideal $Z = 1$ para cualquier presión, la desviación de la unidad del factor *Z* es una medida de cuán alejado está el gas del comportamiento ideal.

En la Fig. 1.22 se han representado algunos valores experimentales de *Z*. A presiones muy bajas, $Z \approx 1$ para todos los gases, lo que indica que se comportan como un gas ideal. A presiones elevadas, $Z > 1$ para todos los gases, lo que significa que su compresión es más difícil que la de un gas ideal (para un volumen molar dado, el producto pV_m es mayor que RT). Son condiciones en las que dominan las fuerzas de repulsión. A presiones intermedias,

Tabla 1.4* Segundo coeficiente del virial B / (cm^3 mol^{-1})

	Temperatura	
	273 K	600 K
Ar	−21.7	11.9
CO_2	−149.7	−12.4
N_2	−10.5	21.7
Xe	−153.7	−19.6

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos.*

$Z < 1$ para la mayor parte de los gases, indicando que dominan las fuerzas de atracción que favorecen la compresión.

(b) Coeficientes del virial

En la Fig. 1.23 se muestran algunas isotermas experimentales del dióxido de carbono. A elevados volúmenes molares y elevadas temperaturas, las isotermas reales no difieren excesivamente de las isotermas ideales. Las pequeñas diferencias sugieren que la ley del gas ideal es, de hecho, el primer término de una expresión de la forma

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \cdots) \tag{35}$$

Esta expresión es un ejemplo de un procedimiento de trabajo muy común en química física, que consiste en considerar una ley simple (en este caso $pV = nRT$) como un primer término de una serie de potencias de una variable (en este caso p). Una expansión más útil para muchas aplicaciones es

$$pV_m = RT\left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \cdots\right) \tag{36}$$

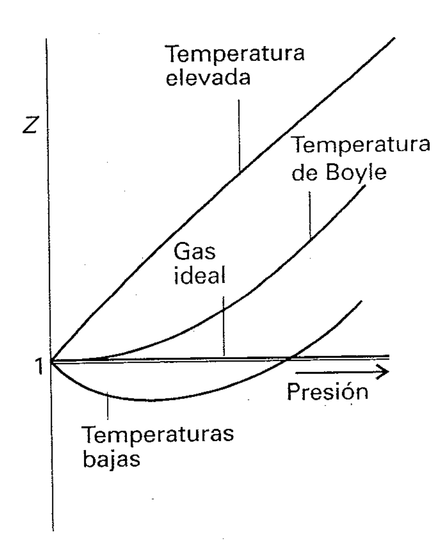
Estas dos ecuaciones son dos expresiones de la llamada **ecuación de estado del virial.**[3] Los coeficientes $B, C, \ldots$, que dependen de la temperatura, son el segundo, tercero. . . **coeficientes del virial** (Tabla 1.4); el primer coeficiente del virial es 1. El tercer coeficiente del virial C es, en la mayor parte de los casos, de menor importancia que el segundo, B, en el sentido de que a valores de volumen molar usuales, $C/V_m^2 \ll B/V_m$.

La ecuación del virial puede demostrar que, aunque la ecuación de estado de un gas real coincida con la del gas ideal a $p \to 0$, no todas sus propiedades coinciden necesariamente con las del gas ideal en ese límite. Analicemos, el comportamiento del la magnitud dZ/dp, pendiente de la representación del factor de compresión frente a la presión. Para un gas ideal, $dZ/dp = 0$ (ya que $Z = 1$ a todas las presiones), mientras que para un gas real

$$\frac{dZ}{dp} = B' + 2pC' + \cdots \to B' \quad \text{si } p \to 0 \tag{37}$$

No obstante, B' no es necesariamente cero, por lo que la pendiente de Z frente a p no necesariamente tiende a 0 (el valor del gas ideal) cuando $p \to 0$. Puesto que varias propiedades dependen de las derivadas (como veremos), las propiedades de los gases reales no siempre coinciden con las del gas ideal a bajas presiones. Empleando un argumento similar

$$\frac{dZ}{d(1/V_m)} \to B \quad \text{si } V_m \to \infty \text{, que corresponde a } p \to 0 \tag{38}$$



1.24 El factor de compresión tiende a la unidad a bajas presiones, pero lo hace con diferentes pendientes. Para un gas ideal, la pendiente es cero, pero los gases reales presentan pendientes tanto positivas como negativas que pueden variar con la temperatura. A la temperatura de Boyle, la pendiente es cero y el gas se comporta como un gas ideal en un rango de condiciones mucho más amplio que a otras temperaturas.

Puesto que los coeficientes del virial dependen de la temperatura, puede existir una temperatura en la que $Z = 1$ y la pendiente sea cero a baja presión o elevado volumen molar (Fig. 1.24). A esa temperatura, denominada **temperatura de Boyle,** T_B, las propiedades del gas real coinciden con las del gas ideal a $p \to 0$. De acuerdo con la relación anterior, Z presenta pendiente cero cuando $p \to 0$ si $B = 0$, por lo que se puede concluir que $B = 0$ a la temperatura de Boyle. A partir de la Ec. 36 se deduce que se cumplirá $pV_m \approx RT_B$ en un rango de presiones más amplio que a otras temperaturas puesto que el primer témino posterior al 1 (que es B/V_m) en la ecuación del virial es nulo y C/V_m^2 y demás términos superiores son despreciables. Para el helio, $T_B = 22.64$ K y para el aire $T_B = 346.8$ K. En la Tabla 1.4 se presentan más valores.

(c) La condensación

Analicemos ahora qué pasa cuando se comprime a temperatura constante (empujando un émbolo) una muestra de gas inicialmente en el estado marcado mediante una A en la Figu-

3 El nombre proviene del latín y significa fuerza.

Tabla 1.5* Constantes críticas de los gases

	p_c/atm	V_c/(cm³ mol⁻¹)	T_c/K	Z_c	T_B/K
Ar	48.0	75.3	150.7	0.292	411.5
CO_2	72.9	94.0	304.2	0.274	714.8
He	2.26	57.8	5.2	0.305	22.6
O_2	50.14	78.0	154.8	0.308	405.0

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos*.

ra 1.23. En los alrededores de A la presión del gas se incrementa siguiendo aproximadamente la ley de Boyle. No obstante, comienzan a aparecer serias desviaciones de la ley cuando el volumen se ha reducido hasta B.

En C (que corresponde aproximadamente a 60 atm para el dióxido de carbono), todo parecido con el gas ideal ha desaparecido y de forma sorprendente se observa que si se continúa empujando el émbolo no se observa ningún incremento en la presión: es el comportamiento que corresponde a la línea horizontal CDE. El examen del contenido del recipiente permite ver la aparición de líquido justo a la izquierda de C, observándose la formación de dos fases separadas por una superficie claramente definida. A medida que disminuimos el volumen de C a D y E, se incrementa la cantidad de líquido. No existe ninguna resistencia adicional al movimiento del émbolo puesto que el gas responde a la variación de volumen condensando. La presión correspondiente a la línea CDE, en la que coexisten en equilibrio las fases líquido y vapor, es la denominada **presión de vapor** del líquido a la temperatura del experimento.

En E, la muestra es completamente líquida y el pistón descansa en su superficie. Para realizar cualquier nueva reducción de volumen se necesitará ejercer una presión considerable, como indica el brusco ascenso de la curva a la izquierda de E. Incluso una pequeña disminución de volumen de E a F requiere un gran incremento en la presión.

(d) Las constantes críticas

La isoterma a la temperatura T_c (304.19 K o 31.04°C para el CO_2) juega un papel especial en la teoría de los estados de la materia. Una isoterma ligeramente inferior a T_c se comporta tal como se ha descrito anteriormente, observándose la formación de un líquido por condensación del gas que se puede diferenciar gracias a la formación de una superficie visible. Si, por el contrario, se realiza la compresión a la propia T_c, no aparece una superficie de separación de dos fases y los volúmenes de los extremos de la parte lineal de la isoterma coinciden en un único punto, el **punto crítico** del gas. Se denomina **temperatura crítica**, T_c, **presión crítica**, p_c, y **volumen molar crítico**, V_c, de una sustancia a los valores de la temperatura, presión y volumen molar en el punto crítico (Tabla 1.5). Colectivamente, T_c, p_c y V_c se denominan **constantes críticas**.

A una temperatura superior a T_c, la muestra consiste en una única fase que ocupa por completo el volumen del recipiente. Por definición, esta fase es un gas. Así, *no se puede formar la fase líquida de una sustancia a temperaturas superiores a la crítica*. A la temperatura crítica, la superficie de separación no se forma y la parte lineal de la isoterma se reduce a un punto. Por ejemplo, la temperatura crítica del oxígeno nos indica que es imposible producir oxígeno líquido únicamente mediante una compresión si la temperatura es superior a 154.8 K: para licuarlo –para obtener una fase fluida que no ocupe completamente el volumen del recipiente– primero debemos disminuir la temperatura por debajo de 154.8 K y entonces comprimir el gas isotérmicamente. La fase única que ocupa completamente el volumen a $T > T_c$ puede ser mucho más densa de lo que normalmente consideramos como un gas, por lo que se prefiere utilizar para ella el nombre de **fluido supercrítico**.

Tabla 1.6* Coeficientes de van der Waals

	a/(atm L^2 mol^{-2})	b/(10^{-2} L mol^{-1})
Ar	1.363	3.219
CO_2	3.640	4.267
He	0.057	2.370
N_2	1.408	3.913

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos.*

1.5 La ecuación de van der Waals

Únicamente se pueden extraer conclusiones de la ecuación de estado del virial introduciendo valores concretos de los coeficientes. Para facilitar el trabajo sería útil disponer de un modelo que nos diera una visión más amplia de los gases, aunque fuera menos precisa. Con esta intención se presenta la ecuación de estado aproximada desarrollada por J.H. van der Waals en 1873. Esta ecuación es un excelente ejemplo de una expresión obtenida mediante un planteamiento científicamente inteligente de un problema matemáticamente complejo, pero físicamente sencillo (es un buen ejemplo de un "modelo de construcción"). Van der Waals propuso la ecuación basándose en evidencias experimentales previas y en rigurosos argumentos termodinámicos. La **ecuación de van der Waals** es

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \qquad (39a)$$

Se presenta una deducción en la *Justificación 1.4*. La ecuación escrita en función del volumen molar $V_m = V/n$ es

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \qquad (39b)$$

Las constantes a y b son los denominados **coeficientes de van der Waals**. Son característicos de cada gas pero independientes de la temperatura. En la Tabla 1.6 se presentan algunos valores característicos.

Justificación 1.4

Las interacciones de repulsión entre moléculas se tienen en cuenta suponiendo que son las responsables de que las moléculas se comporten como pequeñas esferas impenetrables. El volumen no nulo de las moléculas implica que en lugar de moverse en un volumen V se encuentran limitadas a hacerlo en un volumen menor $(V - nb)$, donde nb es aproximadamente el volumen total ocupado por las propias moléculas. Este argumento sugiere que cuando las repulsiones son significativas, la ley de los gases ideales $p = nRT/V$ debe ser reemplazada por

$$p = \frac{nRT}{V - nb}$$

La presión depende de la frecuencia de las colisiones con las paredes y de la fuerza de cada colisión. Las fuerzas de atracción disminuyen tanto la frecuencia como la fuerza de las colisiones en una amplitud proporcional a la concentración molar de las moléculas de la muestra n/V. En consecuencia, puesto que las fuerzas de atracción disminuyen tanto la frecuencia como la fuerza de las colisiones, la presión disminuirá proporcionalmente al cuadrado de esa concentración. Si la disminución de la presión se escribe como $-a(n/V)^2$, donde a es una constante característica de cada gas, el efecto combinado de las fuerzas de repulsión y atracción nos da la ecuación de estado de van der Waals presentada en la Ec. 39.

En esta *Justificación* se han empleado argumentos poco precisos sobre los volúmenes de las moléculas y el efecto de las fuerzas para obtener la ecuación de van der Waals. Aunque se puede operar de una manera más correcta, el presente método tiene la ventaja de mostrar cómo se puede deducir la forma de una ecuación sin hacer uso de ideas generales. Este planteamiento tiene también la ventaja de que mantiene impreciso el significado de los coeficientes a y b: es mucho mejor considerarlos como parámetros empíricos que como propiedades moleculares definidas con precisión.

Tabla 1.7 Ecuaciones de estado

	Ecuación	Forma reducida	Constantes críticas		
			p_c	V_c	T_c
Gas ideal	$p = \dfrac{RT}{V_m}$				
Van der Waals	$p = \dfrac{RT}{V_m - b} - \dfrac{a}{V_m^2}$	$p_r = \dfrac{8T_r}{3V_r - 1} - \dfrac{3}{V_r^2}$	$\dfrac{a}{27b^2}$	$3b$	$\dfrac{8a}{27bR}$
Berthelot	$p = \dfrac{RT}{V_m - b} - \dfrac{a}{TV_m^2}$	$p_r = \dfrac{8T_r}{3V_r - 1} - \dfrac{3}{T_r V_r^2}$	$\dfrac{1}{12}\left(\dfrac{2aR}{3b^2}\right)^{1/2}$	$3b$	$\dfrac{2}{3}\left(\dfrac{2a}{3bR}\right)^{1/2}$
Dieterici	$p = \dfrac{RTe^{-a/RTV_m}}{V_m - b}$	$p_r = \dfrac{e^2 T_r e^{-2/T_r V_r}}{2V_r - 1}$	$\dfrac{a}{4e^2b^2}$	$2b$	$\dfrac{a}{4Rb}$
Beattie-Bridgman	$p = \dfrac{(1-\gamma)RT(V_m + \beta) - \alpha}{V_m^2}$ con $\alpha = a_0\left(1 + \dfrac{a}{V_m}\right)$, $\beta = b_0\left(1 - \dfrac{b}{V_m}\right)$, $\gamma = \dfrac{c_0}{V_m T^3}$				
Virial (Kammerlingh Onnes)	$p = \dfrac{RT}{V_m}\left\{1 + \dfrac{B(T)}{V_m} + \dfrac{C(T)}{V_m^2} + \cdots\right\}$				

1.25 Superficie de posibles estados permitidos por la ecuación de van der Waals. Compárese esta superficie con la de la Fig. 1.9.

Ejemplo 1.7 Uso de la ecuación de van der Waals para estimar el volumen molar

Estimar el volumen molar del CO_2 a 500 K y 100 atm, considerándolo como un gas de van der Waals.

Método Reordenando la Ec. 39*b* en función del volumen molar se tiene,

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V_m^2 + \left(\frac{a}{p}\right)V_m - \frac{ab}{p} = 0$$

Aunque existen expresiones para las raíces de una ecuación cúbica, son excesivamente complejas. A menos que sea esencial una solución analítica, normalmente es más conveniente resolver este tipo de ecuaciones o bien con una calculadora programable o bien con un paquete de *software* comercial.

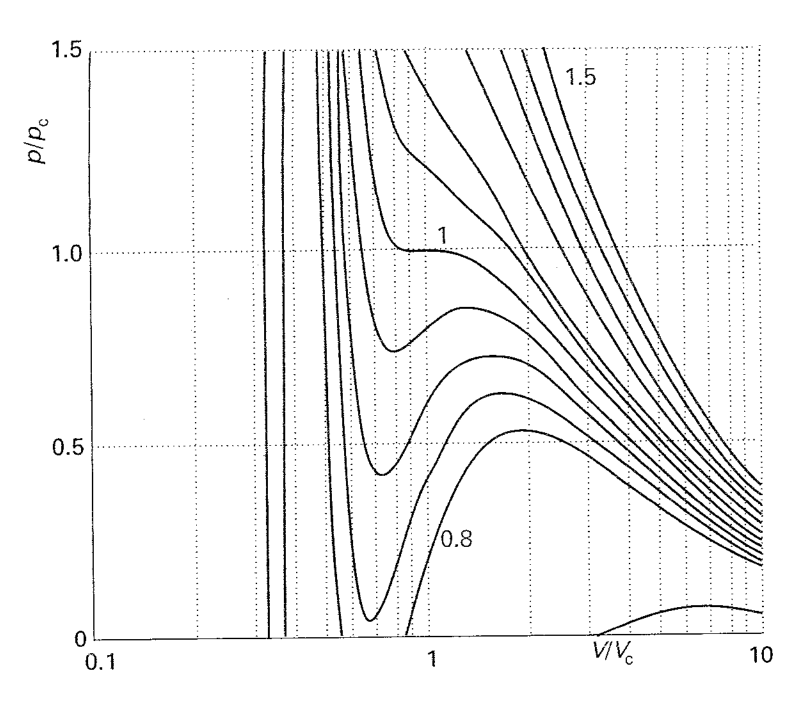
Respuesta Como se recoge en la Tabla 1.6, $a = 3.640$ atm L^2 mol^{-2} y $b = 4.267 \times 10^{-2}$ L mol^{-1}. En las condiciones indicadas, $RT/p = 0.410$ L mol^{-1}. Los coeficientes en la ecuación en V_m son, por tanto

$$b + RT/p = 0.453 \text{ L mol}^{-1}$$
$$a/p = 3.64 \times 10^{-2} \text{ (L mol}^{-1})^2$$
$$ab/p = 1.55 \times 10^{3} \text{ (L mol}^{-1})^3$$

Considerando el cambio $x = V_m/(\text{L mol}^{-1})$, la ecuación a resolver es:

$$x^3 - 0.453x^2 + (3.64 \times 10^{-2})x - (1.55 \times 10^{-3}) = 0$$

La raíz aceptable es $x = 0.366$, que implica que $V_m = 0.370$ L mol^{-1}.



1.26 Isotermas de van der Waals a diferentes valores de T/T_c. Comparar estas curvas con las de la Fig. 1.23. Normalmente, las oscilaciones de van der Waals se sustituyen por líneas rectas. La isoterma crítica es la isoterma de $T/T_c = 1$.

Comentario El volumen molar para un gas ideal en estas condiciones es 0.410 L mol^{-1}.

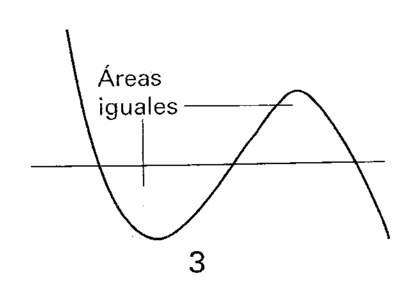
Autoevaluación 1.7 Calcular el volumen molar de una muestra de argón a 100°C y 100 atm, suponiendo que es un gas de van der Waals.

[0.298 L mol^{-1}]

(a) Fiabilidad de la ecuación

Analicemos hasta qué punto la ecuación de estado de van der Waals es capaz de justificar el comportamiento de los gases reales. De entrada deberemos aceptar que es muy optimista esperar que una única y simple expresión sea la ecuación de estado verdadera para todas las sustancias, por lo que para realizar un trabajo preciso con gases no quedará más remedio que recurrir a la ecuación del virial, emplear valores de los coeficientes tabulados a diferentes temperaturas y resolver los sistemas numéricamente. No obstante, la ecuación de van der Waals tiene la ventaja de ser analítica y es útil ya que permite extraer algunas conclusiones generales sobre el comportamiento de los gases reales. En cualquier caso, cuando la ecuación falla se intenta utilizar otra ecuación de estado ya propuesta (en la Tabla 1.7 se presenta una lista), se deduce una nueva ecuación o se vuelve a la ecuación del virial.

Para juzgar la fiabilidad de la ecuación compararemos las isotermas que predice con las experimentales de la Figura 1.23. En las Figuras 1.25 y 1.26 se muestran algunas isotermas calculadas. Dejando de lado las oscilaciones observadas a temperaturas inferiores a la crítica, se ajustan bastante bien a las isotermas experimentales. Las oscilaciones (**oscilaciones de van der Waals**) son ficticias ya que sugieren que en ciertas condiciones un incremento en la presión podría dar lugar a un incremento del volumen. Por ese motivo, se sustituyen por líneas horizontales dibujadas de forma que la oscilación defina áreas iguales por encima y por debajo de la línea: este procedimiento es la denominada **construcción de Maxwell** (3). Los coeficientes de van der Waals, como los de la Tabla 1.6, se han obtenido ajustando las curvas calculadas a las curvas experimentales.



3

(b) Las características de la ecuación

Las principales características de la ecuación de van der Waals se pueden resumir en:

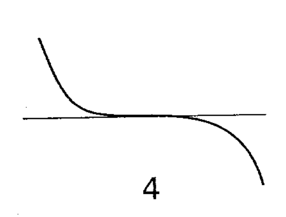
(1) *Se obtienen isotermas de gas ideal a elevadas temperaturas y elevados volúmenes molares.*

A temperaturas elevadas, RT llega a ser suficientemente grande como para que el primer término de la Ec. 39*b* sea muy superior al segundo. Además, si el volumen molar es elevado ($V_m \gg b$), en el denominador se puede considerar $V_m - b \approx V_m$. En estas condiciones, la ecuación se reduce a $p = RT/V_m$, la ecuación de estado de un gas ideal.

(2) *Coexisten líquidos y gases cuando se equilibran los efectos de cohesión y dispersión.*

Las oscilaciones de van der Waals se producen cuando los dos términos de la Ec. 39*b* son de similar magnitud. El primer término surge de la energía cinética de las moléculas y de sus interacciones de repulsión; el segundo representa el efecto de las interacciones de atracción.

(3) *Las constantes críticas están relacionadas con los coeficientes de van der Waals.*



Para $T < T_c$, las isotermas calculadas oscilan, pasando por un mínimo seguido de un máximo. Estos extremos convergen cuando $T \rightarrow T_c$ y coinciden a $T = T_c$; en el punto crítico la curva presenta un punto de inflexión (4). A partir de las propiedades de las curvas sabemos que en ese punto la primera y segunda derivadas se anulan. Así, hallaremos las constantes críticas calculando ambas derivadas e igualándolas a cero en el punto crítico

$$\frac{dp}{dV_m} = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0$$

$$\frac{d^2p}{dV_m^2} = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0$$

La solución de estas ecuaciones es

$$V_c = 3b \qquad p_c = \frac{a}{27b^2} \qquad T_c = \frac{8a}{27Rb} \tag{40}$$

Se pueden comprobar estas relaciones analizando el valor del **factor de compresión crítico** Z_c que resulta

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \tfrac{3}{8} \tag{41}$$

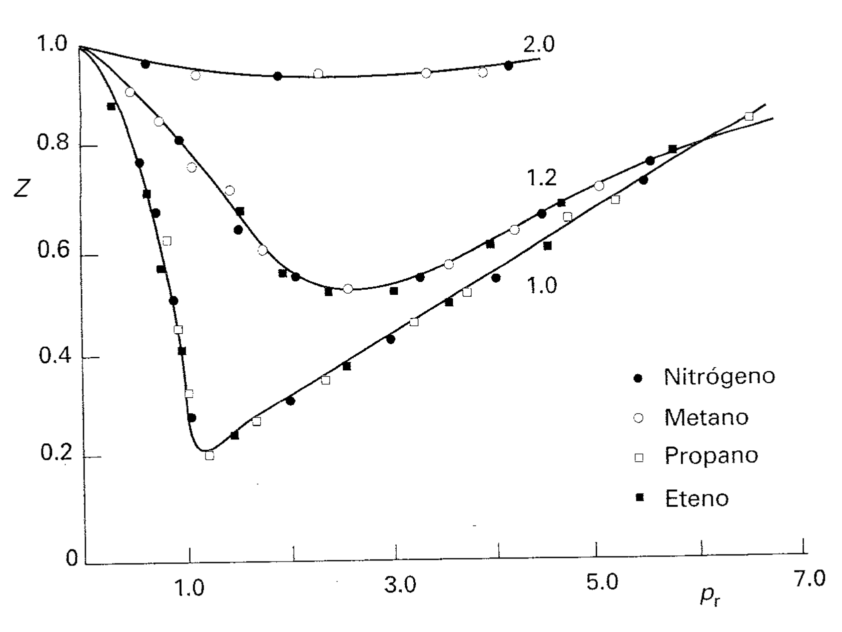
para todos los gases. En la Tabla 1.5 se puede observar que aunque $Z_c < \frac{3}{8}$ (o 0.375), es aproximadamente constante (cercano a 0.3) y la discrepancia es razonablemente baja.

1.6 El principio de los estados correspondientes

Una técnica muy utilizada en ciencia para comparar propiedades de objetos es escoger una propiedad fundamental del mismo tipo sobre la que construir una escala relativa. Hemos visto que las constantes críticas son propiedades características de los gases por lo que, en principio, podrían utilizarse como criterio para construir una escala relativa. Con esta idea se definen las **variables reducidas** de un gas como el cociente de la variable dividida por la correspondiente constante crítica:

$$p_r = \frac{p}{p_c} \qquad V_r = \frac{V_m}{V_c} \qquad T_r = \frac{T}{T_c} \tag{42}$$

Conocida la presión reducida de un gas, resulta fácil calcular su presión real utilizando la relación $p = p_r p_c$, pudiéndose actuar de la misma manera con el volumen y la temperatura. Van der Waals, que fue quién primero utilizó este procedimiento, postuló que los gases confinados en el mismo volumen reducido V_r a la misma temperatura reducida T_r deberían ejercer la misma presión reducida p_r. La previsión se cumple ampliamente (Fig 1.27). La gráfica muestra la dependencia del factor de compresión con la presión reducida para diferentes gases a distintas temperaturas reducidas. El éxito del procedimiento es sorprendente: basta comparar el gráfico con la Fig. 1.22 en la que se representan datos similares sin utilizar variables reduci-



1.27 Factores de compresión de cuatro gases, incluyendo dos de los mostrados en la Fig. 1.22, representados utilizando variables reducidas. El uso de las variables reducidas agrupa los datos en una única curva a cada temperatura.

das. La observación de que gases reales con el mismo volumen y temperatura reducidos ejerzan la misma presión reducida recibe el nombre de **principio de los estados correspondientes**. Es sólo una aproximación que se comporta mejor con gases formados por moléculas esféricas; falla, a veces mucho, cuando las moléculas no son esféricas o son polares.

La ecuación de van der Waals arroja alguna luz sobre el principio. Para ello, en primer lugar, expresemos la Ec. 39*b* en función de las variables reducidas,

$$p_r p_c = \frac{RT_r T_c}{V_r V_c - b} - \frac{a}{V_r^2 V_c^2}$$

y sustituyamos las constantes críticas en función de las constantes *a* y *b* utilizando la Ec. 40,

$$\frac{ap_r}{27b^2} = \frac{8aT_r}{27b\,(3bV_r - b)} - \frac{a}{9b^2 V_r^2}$$

que se puede reorganizar para dar

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2} \qquad (43)$$

Esta ecuación tiene la misma forma que la original, pero en ella no aparecen los coeficientes *a* y *b* que dependen de la naturaleza del gas. De aquí se deduce que, si se representan las isotermas en función de las variables reducidas (como de hecho ya se ha realizado en la Fig. 1.26, aunque no se haya indicado), se obtienen las mismas curvas independientemente del gas analizado. Este comportamiento refleja el contenido del principio de los estados correspondientes y demuestra que la ecuación de van der Waals es compatible con él.

Es un error darle demasiada importancia a este aparente éxito, ya que también otras ecuaciones de estado se acomodan al principio (Tabla 1.7). De hecho, lo único que se necesita es la presencia de dos parámetros similares a *a* y *b* para que la ecuación pueda ser transformada en una forma reducida. El hecho de que los gases reales cumplan aproximadamente el principio es equivalente a plantear que los efectos de las fuerzas de atracción y repulsión se pueden expresar en función de un simple parámetro. La importancia del principio radica no tanto en su interpretación teórica, cuanto en la forma en que permite agrupar en un único diagrama las propiedades de un conjunto de gases (por ejemplo, Fig. 1.27 en lugar de Fig. 1.22).

Ideas clave

- ☐ gas

El gas ideal

1.1 Estados de los gases
- ☐ estado
- ☐ ecuación de estado
- ☐ gas ideal
- ☐ presión
- ☐ presión estándar
- ☐ equilibrio mecánico
- ☐ barómetro
- ☐ manómetro
- ☐ temperatura
- ☐ diatérmico
- ☐ adiabático
- ☐ equilibrio térmico
- ☐ principio cero de la termodinámica
- ☐ termómetro
- ☐ escala Celsius
- ☐ escala de temperatura de gas ideal
- ☐ escala termodinámica de temperaturas

1.2 Leyes de los gases
- ☐ ley de Boyle (6)
- ☐ isoterma
- ☐ ley límite
- ☐ isobara
- ☐ ley de Charles (9)
- ☐ principio de Avogadro (11)
- ☐ constante de los gases
- ☐ ecuación del gas ideal (12)
- ☐ gas ideal
- ☐ gas real
- ☐ temperatura y presión ambiente estándar (SATP)
- ☐ temperatura y presión estándar (STP)
- ☐ ley de Dalton
- ☐ presión parcial
- ☐ fracción molar (15)
- ☐ presión parcial definida (17)

1.3 El modelo cinético de los gases
- ☐ modelo cinético de los gases
- ☐ colisión elástica
- ☐ velocidad cuadrática media
- ☐ distribución de velocidades
- ☐ distribución de velocidades de Maxwell (22)
- ☐ velocidad relativa media (29)
- ☐ constante de Boltzmann
- ☐ masa reducida (29)
- ☐ diámetro de colisión
- ☐ frecuencia de colisión (30)
- ☐ sección de colisión
- ☐ recorrido libre medio (33)

Los gases reales

1.4 Interacciones moleculares
- ☐ fuerzas intermoleculares de atracción y repulsión
- ☐ factor de compresión (34)
- ☐ ecuación de estado del virial (36)
- ☐ coeficiente del virial
- ☐ temperatura de Boyle
- ☐ condensación
- ☐ presión de vapor
- ☐ punto crítico
- ☐ temperatura crítica
- ☐ presión crítica
- ☐ volumen molar crítico
- ☐ constantes críticas

1.5 La ecuación de van der Waals
- ☐ ecuación de van der Waals (39)
- ☐ coeficientes de van der Waals
- ☐ oscilaciones de van der Waals
- ☐ construcción de Maxwell
- ☐ factor de compresión crítico (41)

1.6 El principio de los estados correspondientes
- ☐ variables reducidas
- ☐ principio de los estados correspondientes

Lecturas adicionales

Artículos de interés general

D.B. Clark, The ideal gas law at the center of the sun. *J. Chem. Educ.* **66**, 826 (1989).

J.G. Eberhart, The many faces of van der Waals's equation of state. *J. Chem. Educ.* **66**, 906 (1989).

J.M. Alvaiño, J. Veguillas y S. Valasco, Equations of state, collisional energy transfer, and chemical equilibrium in gases. *J. Chem. Educ.* **66**, 157 (1989).

G. Rhodes, Does a one-molecule gas obey Boyle's law? *J. Chem. Educ.* **69**, 16 (1992).

J.G. Eberhart, A least-squares technique for determining the van der Waals parameters from the critical constants *J. Chem. Educ.* **69**, 220 (1992).

J.B. Ott, J.R. Goates y H.T. Hall, Comparison of equations of state *J. Chem. Educ.* **48**, 515 (1971).

E.F. Meyer y T.P. Meyer, Supercritical fluid: liquid, gas, both, or neither? A different approach. *J. Chem. Educ.* **63**, 463 (1986).

J.L. Pauley y E.H. Davis, *P-V-T* isotherms of real gases: experimental versus calculated values. *J. Chem. Educ.* **63**, 466 (1986).

M. Ross, Equations of state. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), 6, 291. VCH, New York (1993).

Textos y fuentes de datos e información

D. Tabor, *Gases, liquids and solids.* Cambridge University Press, (1979).

A.J. Walton, *Three phases of matter.* Oxford University Press (1983).

J.H. Dymond y E.B. Smith, *The virial coefficients of pure gases and mixtures.* Oxford University Press (1980).

J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss y R.B. Bird, *The molecular theory of gases and liquids.* Wiley, New York (1954).

B.W. Rossiter y R.C. Baetzgold (ed.), *Physical methods of chemistry,* **VI**. Wiley-Interscience, New York (1992).

Ejercicios

1.1 (a) Una muestra de aire ocupa un volumen de 1.0 L a 25°C y 1 atm. ¿Qué presión se necesita para comprimirlo hasta un volumen de 100 cm^3 a esta temperatura?

1.1 (b) Una muestra de dióxido de carbono ocupa un volumen de 350 cm^3 a 20°C y 104 kPa. ¿Qué presión se necesita para comprimirlo hasta un volumen de 250 cm^3 a esta temperatura?

1.2 (a) (a) ¿Pueden 131 g de gas xenón ejercer una presión de 20 atm en un recipiente de 1.0 L a 25°C, comportándose como un gas ideal? En caso contrario, ¿qué presión ejercerán? (b) ¿Qué presión ejercerían si el gas se comportara como un gas de van der Waals?

1.2 (b) (a) ¿Pueden 25 g de gas argón ejercer una presión de 2.0 bar en un recipiente de 1.5 L a 30°C, comportándose como un gas ideal? En caso contrario, ¿qué presión ejercerán? (b) ¿Qué presión ejercerían si el gas se comportara como un gas de van der Waals?

1.3 (a) Un gas ideal sufre una compresión isotérmica que reduce su volumen en 2.20 L. La presión y el volumen finales del gas son 3.78×10^3 Torr y 4.65 L, respectivamente. Calcular la presión inicial del gas en (a) Torr y (b) atm.

1.3 (b) Un gas ideal sufre una compresión isotérmica que reduce su volumen en 1.80 dm^3. La presión y el volumen finales del gas son 1.48×10^3 Torr y 2.14 dm^3, respectivamente. Calcular la presión inicial del gas en (a) Torr y (b) bar.

1.4 (a) ¿A qué temperatura debe enfriarse una muestra de 1.0 L de un gas ideal para reducir su volumen a 100 cm^3, partiendo de 25°C?

1.4 (b) ¿A qué temperatura debe enfriarse una muestra de 500 mL de un gas ideal para reducir su volumen a 150 cm^3, partiendo de 35°C?

1.5 (a) Se infló un neumático de un automóvil a una presión de 24 lb pulgada^{-2} (1.00 atm = 14.7 lb pulgada^{-2}) un día de invierno cuando la temperatura era de -5°C. Suponiendo que no tiene pérdidas y que su volumen es constante, ¿qué presión tendrá, en un día del verano siguiente cuando la temperatura es de 35°C? ¿Qué complicaciones deberían tenerse en cuenta en la práctica?

1.5 (b) Se observa que una muestra de hidrógeno alcanzó una presión de 125 kPa cuando la temperatura era de 23°C. ¿Qué presión cabe esperar a una temperatura de 11°C?

1.6 (a) Una muestra de 255 mg de neón ocupa 3.00 L a 122 K. Utilizar la ley del gas ideal para calcular la presión del gas.

1.6 (b) Un propietario utiliza 4.00×10^3 m^3 de gas natural al año para calentar su casa. Considerando que el gas natural es CH_4 puro y que el metano es un gas ideal en las condiciones de este problema, 1.00 atm y 20°C, ¿cuál es la masa empleada de gas?

1.7 (a) En un intento de determinar un valor correcto de la constante de los gases, *R*, un estudiante calienta un recipiente de 20.000 L lleno con 0.25132 g de helio gas a 500°C y mide la presión, que es 206.402 cm de agua medidos en un manómetro a 25°C. Calcular el valor de *R* a partir de esos datos. (La densidad del agua a 25°C es 0.99707 g cm^{-3}.)

1.7 (b) Se han obtenido los siguientes datos para oxígeno gas a 273.15 K. A partir de estos datos, calcular el mejor valor de la constante de los gases *R* y el mejor valor de la masa molar del O_2.

p/atm	0.750 000	0.500 000	0.250 000
V_m/L mol^{-1}	29.8649	44.8090	89.6384
ρ/(g L^{-1})	1.071 44	0.714 110	0.356 975

1.8 (a) A 500°C y 699 Torr la densidad del vapor de azufre es 3.71 g L^{-1}, ¿Cuál es la fórmula molecular del azufre en esas condiciones?

1.8 (b) A 100°C y 120 Torr la densidad del vapor de fósforo es 0.6388 kg m^{-3}. ¿Cuál es la fórmula molecular del fósforo en esas condiciones?

1.9 (a) Calcular la masa de vapor de agua presente en una habitación de 400 m^3 de volumen que contiene aire a 27°C un día en el que la humedad relativa es del 60 %.

1.9 (b) Calcular la masa de vapor de agua presente en una habitación de 250 m^3 de volumen que contiene aire a 23°C un día en el que la humedad relativa es del 53 %.

1.10 (a) Sabiendo que la densidad del aire a 740 Torr y 27°C es 1.146 g L^{-1}, calcular la fracción molar y la presión parcial de nitrógeno y oxígeno, suponiendo que (a) el aire está formado sólo por estos dos gases y (b) el aire contiene también un 1 mol por ciento de Ar.

1.10 (b) Una mezcla de gases está formada por 320 mg de metano, 175 mg de argón y 225 mg de neón. La presión parcial del neón a 300 K es de 66.5 Torr. Calcular (a) el volumen y (b) la presión total de la mezcla.

1.11 (a) Se ha observado que la densidad de un compuesto gaseoso es 1.23 g L^{-1} a 330 K y 150 Torr. ¿Cuál es la masa molar del compuesto?

1.11 (b) En un experimento diseñado para medir la masa molar de un gas, se introdujeron 250 cm^3 de un gas en un recipiente. Se midió una presión de 152 Torr a 298 K y, después de corregir los efectos de densidad, la masa del gas resultó ser 33.5 mg. ¿Cuál es la masa molar del gas?

1.12 (a) La densidad del aire a -85°C, 0°C y 100°C es 1.877 g L^{-1}, 1.294 g L^{-1} y 0.946 g L^{-1}, respectivamente. A partir de estos datos y considerando aplicable la ley de Charles, determinar el valor del cero absoluto de temperatura en grados Celsius.

1.12 (b) Una cierta muestra de un gas tiene un volumen de 20.00 L a 0°C y 1.00 atm. Una representación de los datos experimentales de volumen frente a la temperatura Celsius, θ, a presión constante, da una línea recta de pendiente 0.0741 L (°C)$^{-1}$. Utilizando únicamente estos datos (sin hacer uso de la ley de los gases ideales), determinar el cero absoluto de temperatura en grados Celsius.

1.13 (a) Determinar la relación de (a) las velocidades medias y (b) las energías cinéticas medias de las moléculas de H_2 gas y de los átomos de Hg a 20°C.

1.13 (b) Determinar la relación de (a) las velocidades medias y (b) las energías cinéticas medias de los átomos de He y de los átomos de Hg a 25°C.

1.14 (a) Un balón de vidrio de 1.0 L contiene 1.0×10^{23} moléculas de H_2. Si la presión ejercida por el gas es de 100 kPa, ¿cuál es (a) la temperatura del gas, (b) la velocidad cuadrática media de las moléculas? (c) ¿Sería diferente la temperatura si se tratara de moléculas de O_2?

1.14 (b) La mejor bomba de vacío de laboratorio consigue un vacío de aproximadamente 1 nTorr. A 25°C, considerando que el aire está constituido por moléculas de N_2 con un diámetro de colisión de 395 pm, calcular (a) la velocidad media de las moléculas, (b) el recorrido libre medio y (c) la frecuencia de colisión en el gas.

1.15 (a) ¿A qué presión el recorrido libre medio del argón a 25°C resulta comparable al tamaño del recipiente de 1 L que lo contiene? Considerar $\sigma = 0.36$ nm^2.

1.15 (b) ¿A qué presión el recorrido libre medio del argón a 25°C resulta comparable a los diámetros de los propios átomos?

1.16 (a) A una altitud de 20 km la temperatura es 217 K y la presión 0.050 atm. ¿Cuál es el recorrido libre medio de las moléculas de N_2? ($\sigma = 0.43$ nm^2.)

1.16 (b) A una altitud de 15 km la temperatura es 217 K y la presión 12.1 kPa. ¿Cuál es el recorrido libre medio de las moléculas de N_2? ($\sigma = 0.43$ nm^2.)

1.17 (a) ¿Cuántas colisiones sufrirá un átomo de Ar en 1.0 s a una temperatura de 25°C y una presión de (a) 10 atm, (b) 1.0 atm y (c) 1.0 μatm?

1.17 (b) ¿Cuántas colisiones por segundo sufrirá una molécula de N_2 a una altitud de 15 km? (Usar los datos del Ejercicio 1.16b.)

1.18 (a) Calcular el recorrido libre medio de las moléculas en aire a (a) 10 atm, (b) 1 atm y (c) 1.0×10^{-6} atm, sabiendo que $\sigma = 0.43$ nm^2 a 25°C.

1.18 (b) Calcular el recorrido libre medio de moléculas de dióxido de carbono a (a) 15 atm, (b) 1.0 bar y (c) 1.0 Torr, sabiendo que $\sigma = 0.52$ nm^2 a 25°C.

1.19 (a) Usar la distribución de velocidades de Maxwell para estimar la fracción de moléculas de N_2 que, a 500 K, tienen velocidades entre 290 y 300 m s^{-1}.

1.19 (b) Usar la distribución de velocidades de Maxwell para estimar la fracción de moléculas de CO_2 que, a 300 K, tienen velocidades entre 200 y 250 m s^{-1}.

1.20 (a) Calcular la presión ejercida por 1.0 mol de C_2H_6 comportándose como (a) un gas ideal o (b) un gas de van der Waals cuando se introduce en un recipiente en las condiciones que se describen a continuación: (i) a 273.15 K en 22.414 L, (ii) a 1000 K en 100 cm^3. Utilizar los datos que se muestran en la Tabla 1.6.

1.20 (b) Calcular la presión ejercida por 1.0 mol de H_2S comportándose como (a) un gas ideal o (b) un gas de van der Waals cuando se introduce en un recipiente en las siguientes condiciones: (i) a 273.15 K y 22.414 L, (ii) a 500 K en 150 cm^3. Utilizar los datos de la Tabla 1.6.

1.21 (a) Estimar las constantes críticas cuyos parámetros de van der Waals son: $a = 0.751$ atm L^2 mol^{-2} y $b = 0.0226$ L mol^{-1}.

1.21 (b) Estimar las constantes críticas cuyos parámetros de van der Waals son: $a = 1.32$ atm L^2 mol^{-2} y $b = 0.0436$ L mol^{-1}.

1.22 (a) Un gas a 250 K y 15 atm tiene un volumen molar que es un 12 % menor que el calculado mediante la ley de los gases ideales. Calcular: (a) el factor de compresión en estas condiciones y (b) el volumen molar del gas. ¿Qué fuerzas dominan en la muestra, las de atracción o las de repulsión?

1.22 (b) Un gas a 350 K y 12 atm tiene un volumen molar que es un 12 % mayor que el calculado mediante la ley de los gases ideales. Calcular: (a) el factor de compresión en estas condiciones y (b) el volumen molar del gas. ¿Qué fuerzas dominan en la muestra, las de atracción o las de repulsión?

1.23 (a) En un proceso industrial se calienta nitrógeno a 500 K a un volumen constante de 1.000 m^3. El gas ha entrado en el recipiente a 300 K y 100 atm. La masa del gas es 92.4 kg. Emplear la ecuación de van der Waals para determinar la presión aproximada del gas a la temperatura de trabajo de 500 K. Para el nitrógeno, $a = 1.408$ atm L^2 mol^{-2} y $b = 0.0391$ L mol^{-1}.

1.23 (b) Por lo general, las botellas de gases comprimidos se llenan a una presión de 200 bar. ¿Cuál será el volumen molar del oxígeno a esta presión y 25°C según (a) la ecuación del gas ideal y (b) la ecuación de van der Waals? Para el oxígeno, $a = 1.378$ atm L^2 mol^{-2} y $b = 3.183 \times 10^{-2}$ L mol^{-1}.

1.24 (a) La densidad del vapor de agua a 327.6 atm y 776.4 K es 133.2 g dm^{-3}. (a) A partir de esos datos determinar el volumen molar V_m del agua y el factor de compresión Z. (b) Calcular Z a partir de la ecuación de van der Waals con $a = 5.536$ atm L^2 mol^{-2} y $b = 0.03049$ L mol^{-1}.

1.24 (b) La densidad del vapor de agua a 1 bar y 383 K es 0.5678 kg m^{-3}. (a) A partir de esos datos determinar el volumen molar V_m del agua y el factor de compresión Z. (b) Calcular Z a partir de la ecuación de van der Waals con $a = 5.536$ atm L^2 mol^{-2} y $b = 0.03049$ L mol^{-1}.

1.25 (a) Supongamos que 10.0 moles de C_2H_6 (g) se han introducido en un recipiente de 4.860 L a 27°C. Calcular la presión ejercida por el etano a partir de las ecuaciones de estado (a) del gas ideal y (b) de van der Waals. Determinar el factor de compresión basado en estos cálculos. Para el etano $a = 5.562$ atm L^2 mol^{-2} y $b = 0.06380$ L mol^{-1}.

1.25 (b) A 300 K y 20 atm el factor de compresión de un gas vale 0.86. Calcular (a) el volumen ocupado por 8.2 mmol del gas en estas condiciones y (b) un valor aproximado del segundo coeficiente del virial B a 300 K.

1.26 (a) Un recipiente de 22.4 L de volumen contiene 2.0 moles de H_2 y 1.0 mol de N_2 a 273.15 K. Calcular (a) la fracción molar de cada componente, (b) las presiones parciales y (c) la presión total.

1.26 (b) Un recipiente de 22.4 L de volumen contiene 1.5 moles de H_2 y 2.5 mol de N_2 a 273.15 K. Calcular (a) la fracción molar de cada componente, (b) las presiones parciales y (c) la presión total.

1.27 (a) Las constantes críticas del metano son: p_c = 45.6 atm, V_c = 98.7 cm^3 mol^{-1} y T_c = 190.6 K. Calcular los parámetros de van der Waals del gas y estimar el radio de las moléculas.

1.27 (b) Las constantes críticas del etano son: p_c = 48.20 atm, V_c = 148 cm^3 mol^{-1} y T_c = 305.4 K. Calcular los parámetros de van der Waals del gas y estimar el radio de las moléculas.

1.28 (a) Utilizar los parámetros de van der Waals del cloro para calcular los valores aproximados de (a) la temperatura de Boyle del cloro y (b) el radio de la molécula de Cl_2 considerándola como una esfera.

1.28 (b) Utilizar los parámetros de van der Waals del sulfuro de hidrógeno para calcular los valores aproximados de (a) la temperatura de Boyle del gas y (b) el radio de la molécula de H_2S considerándola como una esfera.

1.29 (a) Sugerir la temperatura y la presión a la que 1.0 mol de (a) NH_3, (b) Xe y (c) He estarán en estados que se corresponden con 1.0 mol de H_2 a 1.0 atm y 25°C.

1.29 (b) Sugerir la temperatura y la presión a la que 1.0 mol de (a) H_2S, (b) CO_2 y (c) Ar estarán en estados que se corresponden con 1.0 mol de N_2 a 1.0 atm y 25°C.

1.30 (a) Un cierto gas obedece la ecuación de van der Waals con a = 0.50 m^6 Pa mol^{-2}. Se comprobó que su volumen molar era 5.00 × 10^{-4} m^3 mol^{-1} a 273.15 K y 3.0 MPa. A partir de esa información calcular la constante de van der Waals b. ¿Cuál es el factor de compresión para este gas a la temperatura y presión indicadas?

1.30 (b) Un cierto gas obedece la ecuación de van der Waals con a = 0.76 m^6 Pa mol^{-2}. Se comprobó que su volumen molar era 4.00 × 10^{-4} m^3 mol^{-1} a 288 K y 4.0 MPa. A partir de esa información calcular la constante de van der Waals b. ¿Cuál es el factor de compresión para este gas a la temperatura y presión indicadas?

Problemas

Problemas numéricos

1.1 Una campana de buceo contiene un volumen de aire de 3.0 m^3 cuando está sobre la cubierta de un barco. ¿Cuál es el volumen de aire cuando se sumerge la campana hasta una profundidad de 50 m? Considerar que la densidad media del agua es 1.025 g cm^{-3} y suponer que la temperatura es la misma que en la superficie.

1.2 ¿Cuál es diferencia de presión que debemos generar a lo largo de una pajita vertical de 15 cm para poder beber un refresco de densidad 1.0 g cm^{-3}?

1.3 Recientes comunicaciones con los habitantes de Neptuno han revelado que utilizan una escala de temperaturas tipo Celsius, aunque basada en el punto de fusión (0°N) y el punto de ebullición (100°N) de su sustancia más común, el hidrógeno. Contactos posteriores han revelado que los neptunianos conocen el comportamiento del gas ideal y consideran que, en el límite de presión cero, el valor de pV es 28 L atm a 0°N y 40 L atm a 100°N. ¿Cuál es el valor del cero absoluto de temperatura en su escala de temperaturas?

1.4 Un globo meteorológico tiene un radio de 1.0 m cuando se libera al nivel del mar a 20°C de temperatura y se expande hasta un radio de 3.0 m cuando se eleva a su máxima altitud posible en la que la temperatura es de −20°C. ¿Cuál es la presión en el interior del globo a esta altitud?

1.5 Deducir la relación entre la presión y la densidad, ρ, de un gas ideal de masa molar M. Utilizando los datos de la tabla correspondientes a dimetil éter a 25°C, confirmar gráficamente que se alcanza el comportamiento de gas ideal a bajas presiones y hallar la masa molar del gas.

p/Torr	91.74	188.98	277.3	452.8	639.3	760.0
ρ/(g L^{-1})	0.232	0.489	0.733	1.25	1.87	2.30

1.6 A veces, la ley de Charles se expresa en la forma $V = V_0(1 + \alpha\theta)$, siendo θ la temperatura Celsius, α una constante y V_0 el volumen de la muestra a 0°C. Se han obtenido los siguientes valores de α para el nitrógeno a 0°C:

p/Torr	749.7	599.6	333.1	98.6
$10^3\alpha$/(°C)$^{-1}$	3.6717	3.6697	3.6665	3.6643

A partir de estos datos, calcular el mejor valor para el cero absoluto de temperatura en la escala Celsius.

1.7 Estudiemos algunos tecnicismos de la aerostación utilizando la ley del gas ideal. Supongamos, por ejemplo, que nuestro globo tiene un radio de 3.0 m y que es esférico. (a) ¿Qué cantidad de H_2 (en moles) se necesita para inflarlo hasta 1 atm a temperatura ambiente de 25°C al nivel del mar? (b) ¿Qué masa puede levantar el globo al nivel del mar, donde la densidad del aire es 1.22 kg m^{-3}? (c) ¿Cuál puede ser la carga útil si se utiliza He en lugar de H_2?

1.8 Se ha medido en una microbalanza de gas la masa molar de un fluorocarbono sintetizado recientemente. Este dispositivo consiste en un bulbo de vidrio en un extremo de un eje, todo ello encerrado en un recipiente. Se hace pivotar el eje y se busca el punto de equilibrio incrementando la presión del gas en el recipiente, lo que produce el incrementando de la

flotabilidad del bulbo. En un experimento, el punto de equilibrio se alcanzó para una presión de fluorocarbono de 327.10 Torr; para la misma posición del pivote, cuando se introdujo CHF_3 (M = 70.014 g mol^{-1}), el punto de equilibrio se obtuvo a una presión de 423.22 Torr. La repetición del experimento con otra posición del pivote dio una presión de 293.22 Torr para el fluorocarbono y 427.22 Torr para el CHF_3. ¿Cuál es la masa molar del fluorocarbono? Sugerir una fórmula molecular.

1.9 Un termómetro de gas ideal de volumen constante indica una presión de 50.2 Torr en la temperatura del punto triple del agua (273.16 K). ¿Qué cambio de presión indica un cambio de 1.00 K a esta temperatura? (b) ¿Qué presión indica una temperatura de 100.00°C? (c) ¿Qué cambio de presión indica un cambio de 1.00 K a esta última temperatura?

1.10 Un reactor de 22.4 L, inicialmente a 273.15 K, contiene 2.0 moles de H_2 y 1.0 mol de N_2. Si se hace reaccionar todo el H_2 con suficiente N_2 para formar NH_3, calcular las presiones parciales y la presión total de la mezcla final.

1.11 En un experimento para medir la velocidad de las moléculas se utilizó un dispositivo de discos rotatorio con ranuras, compuesto por cinco discos coaxiales de 5.0 cm de diámetro separados 1.0 cm y con las ranuras situadas en los bordes desplazadas 2.0° entre discos adyacentes. Las intensidades relativas I de los haces detectados de átomos de Kr, a dos temperaturas diferentes y en una serie de velocidades de rotación son:

ν/Hz	20	40	80	100	120
I(40 K)	0.846	0.513	0.069	0.015	0.002
I(100 K)	0.592	0.485	0.217	0.119	0.057

Hallar la distribución de velocidades moleculares, $f(v_x)$, a estas temperaturas y comprobar que concuerdan con la predicción teórica para un sistema de una dimensión.

1.12 Un radar de la policía controla los coches que pasan en ambas direcciones por debajo de un puente. Se midieron las siguientes velocidades (kilómetros por hora, número de coches entre paréntesis) hacia el este y el oeste: 80 E (40), 85 E (62), 90 E (53), 95 E (12), 100 E (2), 80 O (38), 85 O (59), 90 O (60) y 100 O (2). ¿Cuáles son (a) la velocidad media, (b) el módulo medio de la velocidad y (c) la velocidad cuadrática media?

1.13 Una población está compuesta por gente de las siguientes estaturas (en metros, número de individuos en paréntesis): 1.80 (1), 1.82 (2), 1.84 (4), 1.86 (7), 1.88 (10), 1.90 (15), 1.92 (9), 1.94 (4), 1.96 (0) y 1.98 (1). ¿Cuáles son (a) la estatura media y (b) la estatura cuadrática media de la población?

1.14 Calcular la velocidad de escape (mínima velocidad inicial que puede llevar un objeto al infinito) de una superficie de un planeta de radio R. ¿Cuáles son los valores para (a) la Tierra, $R = 6.37 \times 10^6$ m, $g = 9.81$ m s^{-2} y (b) Marte, $R = 3.38 \times 10^6$ m, $m_{\text{Marte}} / m_{\text{Tierra}} = 0.108$? ¿A que temperaturas las moléculas de H_2, He y O_2 tienen velocidades medias iguales a sus velocidades de escape? ¿Qué fracción de moléculas tienen suficiente velocidad para escapar cuando la temperatura es (a) 240 K y (b) 1500 K? Cálculos de este tipo son muy importantes para los estudios de la composición de las atmósferas de los planetas.

1.15 Calcular el volumen molar del cloro gas a 350 K y 2.30 atm empleando (a) la ley del gas ideal y (b) la ecuación de van der Waals. Utilizar la respuesta (a) para calcular una primera aproximación para el término de corrección por atracción y realizar sucesivas aproximaciones hasta obtener la respuesta numérica del apartado (b).

1.16 A 273 K, medidas con argón han dado B = −21.7 cm^3 mol^{-1} y C = 1200 cm^6 mol^{-2}, siendo B y C el segundo y tercer coeficientes del virial en la expresión de Z en potencias de $1/V_m$. Suponiendo que la ley del gas ideal puede aplicarse sin excesivo error para la estimación del segundo y tercer términos de la serie, calcular el factor de compresión del argón a 100 atm y 273 K. A partir del resultado, estimar el volumen molar del argón en esas condiciones.

1.17 Calcular el volumen molar ocupado por 1.00 mol de N_2 utilizando la ecuación de van der Waals en la forma de una serie del virial a (a) su temperatura crítica y (b) su temperatura de Boyle. Considerar que la presión es siempre 10 atm. ¿A qué temperatura es el gas más ideal? Utilizar los siguientes datos: T_c = 126.3 K, a = 1.408 atm L^2 mol^{-2}, b = 0.0391 L mol^{-1}.

1.18 La densidad del vapor de agua a 327.6 atm y 776.4 K es 1.332×10^2 g L^{-1}. Sabiendo que para el agua T_c = 647.4 K, p_c = 218.3 atm, a = 5.536 atm L^2 mol^{-2}, b = 0.03049 L mol^{-1} y M = 18.02 g mol^{-1}, calcular (a) el volumen molar. Posteriormente, calcular el factor de compresión (b) a partir de los datos y (c) a partir del desarrollo del virial de la ecuación de van der Waals.

1.19 El volumen crítico y la presión crítica de un cierto gas son 160 cm^3 mol^{-1} y 40 atm, respectivamente. Estimar la temperatura crítica considerando que el gas cumple la ecuación de estado de Berthelot. Estimar el radio de las moléculas del gas considerando que son esferas.

1.20 Estimar los coeficientes a y b de la ecuación de estado de Dieterici a partir de las constantes críticas del xenón. Calcular la presión ejercida por 1.0 mol de Xe que ocupa un volumen de 1.0 L a 25°C.

Problemas teóricos

1.21 La distribución de velocidades de Maxwell se ha deducido utilizando análisis de probabilidad pero puede deducirse también a partir de la distribución de Boltzmann. Consultar la *Introducción* y hacer el desarrollo.

1.22 Partiendo de la distribución de Maxwell-Boltzmann deducir una expresión para la velocidad más probable de las moléculas de un gas a una temperatura T. A continuación demostrar la validez de la conclusión de equipartición (ver *Introducción*) según la cual la energía cinética de traslación de las moléculas que se pueden desplazar libremente en las tres direcciones del espacio es $\frac{3}{2}kT$.

1.23 Consideremos que las moléculas están obligadas a moverse en un plano (un gas bidimensional). Calcular la distribución de velocidades y determinar la velocidad media de las moléculas a la temperatura T.

1.24 Un selector de velocidades construido especialmente admite el paso un haz de moléculas emitidas desde un horno a una temperatura T pero bloquea el paso de moléculas con una velocidad superior a la media. ¿Cuál es la velocidad media del haz emergente relativa a su valor inicial, considerando un problema unidimensional?

1.25 ¿Cuál es la fracción de moléculas de gas que tienen una velocidad (a) mayor que y (b) menor que la velocidad cuadrática media? (c) ¿Cuáles son las fracciones que tienen velocidades mayores o menores que la velocidad media?

1.26 Calcular la fracción de moléculas de un gas que tienen una velocidad en el intervalo Δv a la velocidad nc^* frente a las que en el mismo rango tiene la velocidad c^*. Este cálculo puede utilizarse para estimar la fracción de moléculas muy energéticas (que es importante para las reacciones). Evaluar la ratio para $n = 3$ y $n = 4$.

1.27 Mostrar que la ecuación de van der Waals da lugar a valores de $Z < 1$ y $Z > 1$ e identificar las condiciones a las que se obtienen esos valores.

1.28 Expresar la ecuación de estado de van der Waals como un desarrollo en serie del virial en potencias de $1/V_m$ y obtener las expresiones para B y C en función de los parámetros a y b. El desarrollo en serie que se necesita es $(1 - x)^{-1} = 1 + x + x^2 + \cdots$. Las medidas con argón han dado $B = -21.7$ cm^3 mol^{-1} y $C = 1200$ cm^6 mol^{-2} para los coeficientes del virial a 273 K. ¿Cuáles son los valores de a y b en la correspondiente ecuación de estado de van der Waals?

1.29 Un científico ha propuesto la siguiente ecuación de estado.

$$p = \frac{RT}{V_m} - \frac{B}{V_m^2} + \frac{C}{V_m^3}$$

Mostrar que la ecuación incluye el comportamiento crítico. Obtener las constantes críticas del gas en función de los parámetros B y C y una expresión para el factor de compresión.

1.30 Las ecuaciones 35 y 36 son desarrollos en serie en p y $1/V_m$, respectivamente. Hallar la relación entre B, C y B', C'.

1.31 El segundo coeficiente del virial B' puede obtenerse a partir de medidas de la densidad ρ de un gas a una serie de presiones. Mostrar que la representación de p/ρ frente a p debe ser lineal con una pendiente proporcional a B'. Para obtener los valores de B' y B a 25°C, utilizar los datos del dimetil éter del Problema 1.5.

1.32 La ecuación de estado de un cierto gas viene dada por $p = RT/V_m + (a + bT)/V_m^2$, donde a y b son constantes. Hallar $(\partial V/\partial T)_p$.

1.33 Las siguientes ecuaciones de estado se utilizan ocasionalmente en los estudios con gases (gas A) $pV_m = RT(1 + b/V_m)$, (gas B) $p(V_m - b) = RT$. Suponiendo que existen gases que realmente cumplen esas ecuaciones de estado, ¿sería posible licuar tanto el gas A como el B? ¿Tienen temperatura crítica? Justificar la respuesta.

1.34 Derivar una expresión para el factor de compresión de un gas que obedece la ecuación de estado $p(V - nb) = nRT$, donde b y R son constantes. Si la presión y la temperatura son tales que se cumple $V_m = 10b$, ¿cuál es el valor numérico del factor de compresión?

1.35 La fórmula barométrica

$$p = p_0 e^{-Mgh/RT}$$

relaciona la presión de un gas de masa molar M a una altura h con su presión p_0 al nivel del mar. Deducir esa expresión demostrando que el cambio de presión dp para un cambio de altura infinitesimal dh cuando la densidad es ρ es $dp = -\rho g dh$. Recordar que ρ depende de la presión. Evaluar la diferencia de presión entre la parte superior e inferior de (a) un vaso de laboratorio de 15 cm de altura y (b) el World Trade Center, de 405 m. Ignorar las variaciones de temperatura.

Problemas adicionales propuestos por Carmen Giunta y Charles Trapp

1.36 Amadeo Avogadro [*Journal de Physique* (1811)] observó que dos volúmenes de hidrógeno reaccionaban con un volumen de oxígeno para formar dos volúmenes de vapor de agua. En esos mismos estudios asignó el valor 0.625 a la densidad del vapor de agua relativa al aire y 0.0732 a la del hidrógeno. Utilizar esta información y el principio de Avogadro para calcular la masas molares relativas del vapor de agua y del oxígeno respecto al hidrógeno.

1.37 El descubrimiento del elemento argón por Lord Rayleigh y sir William Ramsay tiene su origen en las medidas de la densidad del nitrógeno realizadas por Rayleigh para determinar con precisión su masa molar. Rayleigh preparó un conjunto de muestras de nitrógeno por reacción química de compuestos nitrogenados; en sus condiciones estándar, un cierto balón de gas que contiene este "nitrógeno químico" tiene una masa de 2.2990 g. Paralelamente, preparó otras muestras extrayendo el oxígeno, el dióxido de carbono y el vapor de agua del aire atmosférico; en las mismas condiciones, este "nitrógeno atmosférico" tiene una masa de 2.3102 g [Lord Rayleigh, *Royal Institution Proceedings* **14**, 524 (1895)]. Conociendo las masas molares exactas del nitrógeno y del argón, calcular la fracción molar del argón en la segunda muestra considerando que la primera está formada por nitrógeno puro y la segunda es una mezcla de nitrógeno y argón.

1.38 Una sustancia tan elemental y conocida como el argón continúa siendo objeto de investigación. Stewart y Jacobsen han publicado una revisión sobre las propiedades termodinámicas del argón [R.B. Stewart y R.T. Jacobsen, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 639 (1989)] que incluye la siguiente isoterma a 300 K.

p/MPa	0.400 0	0.500 0	0.600 0	0.800 0	1.000
V_m/(L mol^{-1})	6.220 8	4.973 6	4.142 3	3.103 1	2.479 5
p/MPa	1.500	2.000	2.500	3.000	4.000
V_m/(L mol^{-1})	1.648 3	1.232 8	0.938 57	0.817 46	0.609 98

(a) Calcular el segundo coeficiente del virial B a esa temperatura. (b) Si se tiene acceso a un *software* de ajustes no lineales, calcular el tercer coeficiente del virial, C, a esa temperatura.

1.39 El ozono es un gas que se encuentra en trazas en la atmósfera y desempeña un importante papel en el apantallamiento de la Tierra

frente a la perjudicial luz ultravioleta. La abundancia de ozono se mide corrientemente en unidades Dobson. Una unidad Dobson es la altura, expresada en milésimas de centímetro, de una columna de gas si se hubiera recogido como un gas puro a 1.00 atm y 0°C. ¿Qué cantidad de O_3 (en moles) se encuentra en una columna de atmósfera con una sección de área 1.00 dm^2 si la abundancia es de 250 unidades Dobson (un valor típico para una altitud intermedia)? En el agujero estacional de ozono de la Antártida, la abundancia en columna cae por debajo de 100 unidades Dobson; ¿cuántos moles de ozono se encuentran en una columna de aire de esas características de 1.00 dm^2 de área? La mayor parte del ozono se encuentra entre los 10 y los 50 km por encima de la superficie de la Tierra. Si este ozono se encuentra uniformemente distribuido en esa parte de la atmósfera ¿cuál es la concentración molar media que corresponde a (a) 250 unidades Dobson y (b) 100 unidades Dobson?

1.40 En Norteamérica se ha relacionado a los clorofluorocarbonos del tipo CCl_3F_2 y CCl_2F_2 con la desaparición de ozono. En 1994 se encontraron 261 y 509 partes por trillón (10^{12}) en volumen de estos gases [World Resources Institute, *World Resources* (1996-97)]. Calcular su concentración molar en las condiciones que se encuentran en (a) la atmósfera a una altitud media (10°C y 1.00 atm) y (b) la estratosfera en la Antártida (200 K y 0.150 atm).

1.41 En el *modelo estándar* de la estructura estelar [I. Nicholson, *The sun*, Rand McNally, New York (1982)], se considera que el interior del sol está formado por un 36 % en masa de H y un 64 % de He, y tiene una densidad de 158 g cm^{-3}. Ambos átomos están completamente ionizados. Se pueden calcular las dimensiones aproximadas del núcleo a partir de la fórmula $r_{\text{núcleo}} = 1.4 \times 10^{-15} A^{1/3}$ m, siendo A el número másico. El tamaño del electrón libre, $r_e \approx 10^{-18}$ m, es despreciable frente al tamaño del núcleo. (a) Calcular el volumen excluido en 1.0 cm^3 del interior estelar y sobre esa base decidir sobre la aplicabilidad de la ecuación de gas ideal a ese sistema. (b) El modelo estándar sugiere que la presión en el interior estelar es de 2.5×10^{11} atm. Calcular la temperatura del interior del sol basándose en el modelo de gas ideal. El valor generalmente aceptado en el modelo estándar es 1.6×10^7 K. (c) ¿Una ecuación del tipo van der Waals (con $a = 0$) dará un valor mejor para T?

1.42 El Problema 1.7 sobre globos se resuelve con mayor facilidad (ver *Student's Solutions Manual*) empleando el principio de Arquímedes, según el cual la fuerza ascendente es igual a la diferencia entre el peso del aire desplazado y el peso del globo. Comprobar el principio de Arquímedes en la atmósfera empleando la fórmula barométrica (ver *Problema* 1.35). *Sugerencia:* considerar una forma simple para el globo, tal como un cilindro circular vertical de sección A y altura h.

1.43 La composición aproximada de la atmósfera es de 80 % en masa de nitrógeno y 20 % de oxígeno. ¿A qué altura respecto a la superficie de la Tierra la composición de la atmósfera será de un 90 % en masa de nitrógeno y un 10 % de oxígeno? Considerar que la temperatura de la atmósfera es constante e igual a 25°C. ¿Cuál es la presión atmosférica a esa altura?

1.44 Mostrar que el factor de compresión Z de un gas de van der Waals puede expresarse como $Z = V_r' / (V_r' - \frac{1}{8}) - 27/64T_rV_r'$, donde $V_r' = p_cV_m/RT_c$ es el "volumen pseudorreducido" o, alternativamente, como la solución de la ecuación cúbica $Z^3 - \{(p_r/8T_r) + 1\} Z^2 + \{27p_r / 64T_r^2\} Z - 27p_r^2/512T_r^3 = 0$. Resolver esta ecuación para Z del nitrógeno, metano, propano y eteno a $T_r = 1.2$ y $p_r = 3.0$, y comparar los resultados con los valores dados en la Fig. 1.27.

2 El Primer Principio: los conceptos

Conceptos básicos

2.1 Trabajo, calor y energía
2.2 El Primer Principio

Trabajo y calor

2.3 Trabajo de expansión
2.4 Transferencias de calor
2.5 La entalpía
2.6 Procesos adiabáticos

Termoquímica

2.7 Variaciones de entalpía estándar
2.8 Entalpías de formación estándar
2.9 Variación de las entalpías de reacción con la temperatura

Ideas clave

Lecturas adicionales

Ejercicios

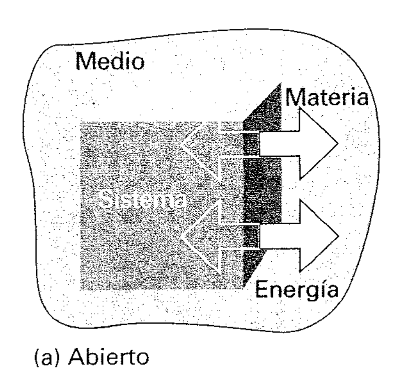
Problemas

Este capítulo introduce algunos de los conceptos básicos de la termodinámica. Se centra en el análisis de la conservación de la energía –constatación experimental de que la energía no se puede crear ni destruir– y muestra cómo el principio de conservación de la energía puede utilizarse para evaluar los cambios de energía que acompañan a los procesos físicos y químicos. La mayor parte del capítulo está dedicada a examinar cómo el sistema intercambia energía con sus alrededores (el medio) en términos de trabajo realizable o calor transferible. El concepto central del capítulo es la entalpía, que es una propiedad derivada muy útil para controlar la producción (o las necesidades) de calor de los procesos físicos y de las reacciones químicas a presión constante.

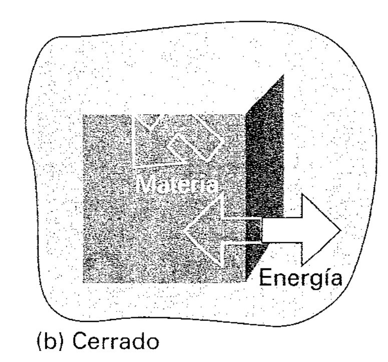
La producción de energía puede servir para transferir calor, cuando se quema un combustible en un horno, para realizar un trabajo mecánico, cuando se quema un combustible en una máquina, o para realizar un trabajo eléctrico cuando una reacción química impulsa electrones a través de un circuito. En química, encontramos reacciones que pueden ser aprovechadas para producir calor y trabajo, reacciones que liberan energía que se despilfarra (a veces en detrimento del medio ambiente), pero que dan lugar a productos necesarios, y reacciones que constituyen el proceso de la vida. La **termodinámica**, centrada en el estudio de las transformaciones de la energía, nos permite estudiar de manera cuantitativa estas cuestiones y hacer útiles predicciones.

Conceptos básicos

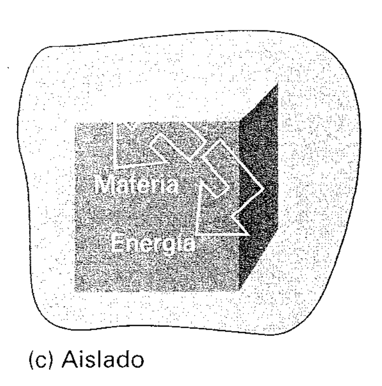
Para los propósitos de la química física el universo está dividido en dos partes, el sistema y el medio (sus alrededores). El **sistema** es la parte del universo en que fijamos nuestro interés. Puede ser un reactor, una máquina, una pila electroquímica, una célula biológica o cualquier otro centro de interés. El **medio** (alrededores) es el lugar donde hacemos nuestras medidas. El tipo de sistema depende de las características de los límites (paredes) que lo separan del medio (Fig. 2.1). Se dice que el sistema es **abierto** si se puede transferir materia a través de las paredes que separan el sistema y el medio. Por el contrario, si no puede pasar materia a través de las paredes, se dice que el sistema es **cerrado**. Tanto los sistemas abier-



(a) Abierto



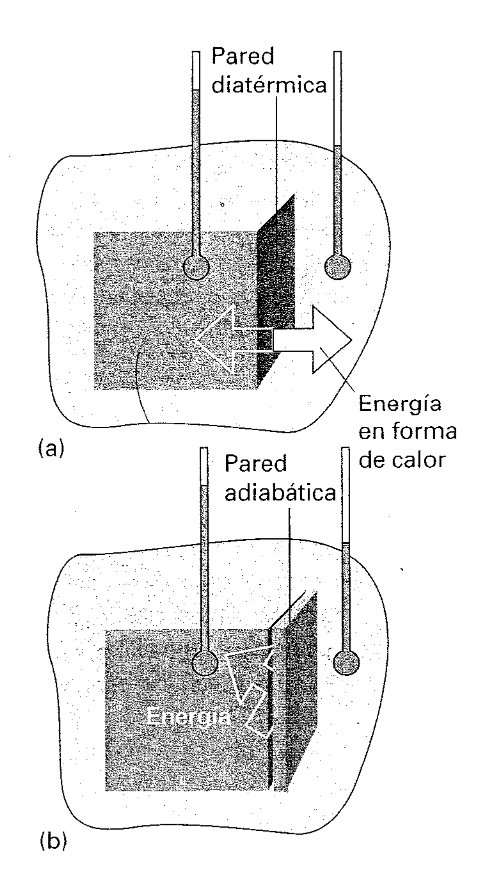
(b) Cerrado



(c) Aislado

2.1 (a) Un sistema abierto puede intercambiar materia y energía con el medio. (b) Un sistema cerrado puede intercambiar energía con el medio, pero no materia. (c) Un sistema aislado non puede intercambiar ni materia ni energía con el medio.

tos como los cerrados pueden intercambiar energía con el medio. Por ejemplo, un sistema cerrado puede expandirse y levantar un peso en el medio o puede transferir energía al medio si éste está a una temperatura más baja. Un **sistema aislado** es un sistema cerrado que no interacciona ni mecánica ni térmicamente con el medio.



2.2 (a) Un sistema diatérmico es aquel que cuando existe una diferencia de temperatura entre el sistema y el medio permite el paso de energía en forma de calor a través de sus límites. (b) Un sistema adiabático es aquel que no permite el paso de energía en forma de calor a través de sus límites aunque exista una diferencia de temperatura entre el sistema y el medio.

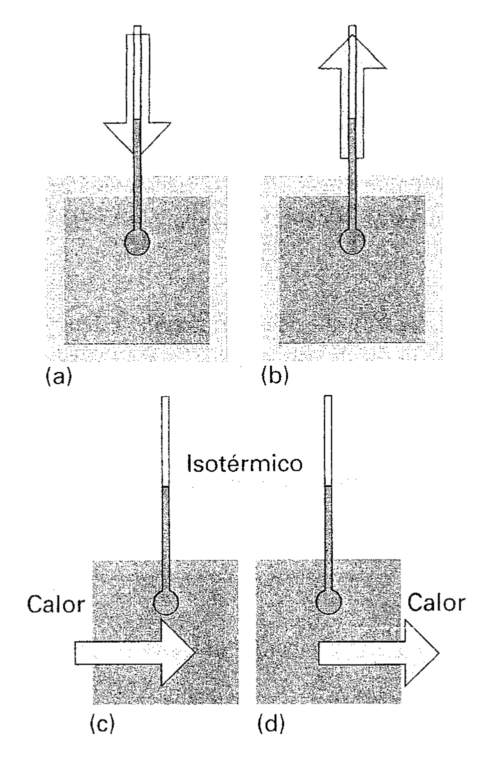
2.1 Trabajo, calor y energía

La propiedad física fundamental en termodinámica es el trabajo: se realiza **trabajo** cuando un cuerpo se mueve contra una fuerza opuesta. Es equivalente a un cambio de altura de un peso en algún lugar del medio. Un ejemplo de trabajo realizado es la expansión de un gas que empuja un émbolo y levanta un peso. Una reacción química que produce una corriente eléctrica que pasa a través de una resistencia también realiza un trabajo, puesto que se podría hacer pasar la misma corriente a través de un motor y utilizarlo para levantar un peso.

La **energía** de un sistema es su capacidad de producir trabajo. Cuando se hace un trabajo sobre un sistema que no sea aislado (por ejemplo, comprimiendo un gas o un muelle), se incrementa su capacidad de realizar trabajo o, dicho de otra manera, se incrementa su energía. Cuando el sistema ha realizado un trabajo (cuando se expande un émbolo o un muelle), se reduce su energía puesto que tiene menos capacidad para realizar trabajo que antes.

Experimentalmente se ha observado que existen formas de modificar la energía de un sistema (su capacidad de realizar trabajo) diferentes al trabajo. Se dice que se ha producido una transferencia de energía en forma de **calor** cuando se produce un cambio en la energía del sistema como resultado de una diferencia de temperatura entre el propio sistema y el medio. Si se sumerge un calefactor en un vaso con agua (el sistema), se incrementa la capacidad del sistema para producir trabajo ya que con agua caliente podremos realizar más trabajo que con agua fría. Aunque exista una diferencia de temperatura entre el sistema y el medio, no todas las paredes permiten la transferencia de energía. Una pared que permite la transferencia de energía en forma de calor (como acero o vidrio) se denomina **diatérmica**. Una pared que no permite la transferencia de energía en forma de calor se denomina **adiabática** (Fig. 2.2).

Un proceso que genera energía en forma de calor se denomina **exotérmico**. Todas las reacciones de combustión son exotérmicas. Los procesos que absorben energía en forma de calor se denominan **endotérmicos**. Un ejemplo de proceso endotérmico es la vaporización del agua. Un proceso endotérmico en un recipiente de paredes diatérmicas da lugar a un flujo de energía en forma de calor hacia el sistema. Un proceso exotérmico en un contenedor diatérmico similar da lugar a una cesión de energía en forma de calor al medio. Cuando tiene lugar un proceso endotérmico en un recipiente adiabático, se produce la disminución de la temperatura del sistema; un proceso exotérmico provocará un aumento de la temperatura. Este comportamiento se resume en la Fig. 2.3.



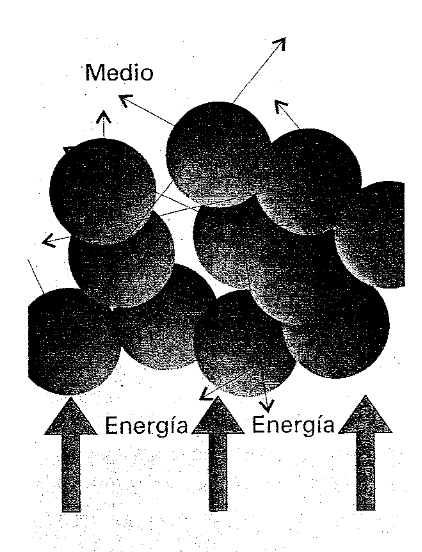
2.3 (a) Cuando tiene lugar un proceso endotérmico en un sistema adiabático, la temperatura disminuye. (b) Si el proceso es exotérmico, entonces la temperatura aumenta. (c) Cuando se produce un proceso endotérmico en un recipiente diatérmico, se transfiere energía en forma de calor desde el medio y el sistema se mantiene a la misma temperatura. (d) Si el proceso es exotérmico, el sistema pierde energía en forma de calor, de manera que se mantiene la temperatura.

Interpretación molecular 2.1

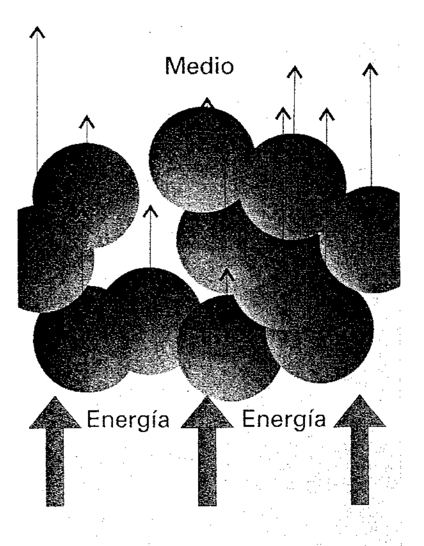
Desde un punto de vista molecular, el calor es *la transferencia de energía que aprovecha el movimiento molecular caótico*. El movimiento caótico de las moléculas se denomina **movimiento térmico**. El movimiento térmico de las moléculas en un medio caliente estimula enérgicamente el movimiento de las moléculas del sistema más frío, provocando un incremento en la energía del sistema. Cuando un sistema calienta el medio, las moléculas del sistema estimulan el movimiento térmico de las moléculas en el medio (Fig. 2.4).

En cambio, el trabajo es *la transferencia de energía que hace uso del movimiento ordenado* (Fig. 2.5). Cuando se eleva o se baja un peso, sus átomos se mueven de una forma ordenada. Cuando se comprime un muelle, sus átomos se mueven de una manera ordenada; cuando fluyen los electrones en una corriente eléctrica, se mueven en una dirección ordenada. Cuando un sistema realiza un trabajo está provocando un movimiento ordenado de átomos o electrones en el medio. De la misma manera, cuando se realiza un trabajo sobre el sistema, se utilizan las moléculas del medio para transferirle energía de una forma ordenada, por ejemplo, bajando los átomos de un peso o haciendo pasar una corriente de electrones.

La distinción entre trabajo y calor radica en el medio. El hecho de que un peso al caer pueda estimular un movimiento térmico en el sistema no es útil para la distinción entre calor y trabajo: se identifica el trabajo como la transferencia de energía que hace uso de movimientos ordenados de átomos *en el medio*, y se identifica calor como la transferencia de energía que hace uso del movimiento térmico *en el medio*. En la compresión de un gas, por ejemplo, se absorbe un trabajo debido a que las partículas del peso que comprime descienden ordenadamente, aunque el efecto del émbolo al desplazarse es acelerar las moléculas del gas a velocidades medias más elevadas. Puesto que la colisión entre las moléculas incrementa rápidamente la aleatoriedad de sus direcciones, de hecho el movimiento ordenado de los átomos del peso ha estimulado el movimiento térmico en el gas. Si observamos un peso que cae provocando un descenso ordenado de sus átomos comprobamos que, aunque se haya estimulado el movimiento térmico, se ha realizado un trabajo.



2.4 Cuando se transfiere energía al medio en forma de calor, la transferencia estimula el movimiento desordenado de los átomos en el medio. La transferencia de energía del medio al sistema hace uso del movimiento desordenado (movimiento térmico) en el medio



2.5 Cuando un sistema realiza un trabajo, estimula un movimiento ordenado en el medio. Por ejemplo, los átomos que se muestran pueden ser parte de un peso que se eleva como resultado del trabajo. El movimiento ordenado de los átomos de un peso que cae realiza un trabajo sobre el sistema.

2.2 El Primer Principio

En termodinámica, se dice que la energía total de un sistema es su **energía interna**, U. La energía interna es la energía cinética y potencial total de las moléculas que componen el sistema. Se denomina ΔU a la variación de energía interna que se produce cuando un sistema cambia desde un estado inicial i con energía U_i a un estado final f de energía interna U_f:

$$\Delta U = U_f - U_i \qquad [1]$$

La energía interna es una **función de estado** ya que su valor depende sólo del estado actual del sistema y es independiente de cómo se ha obtenido este estado. En otras palabras, es una función de las propiedades que determinan el estado actual del sistema. La variación de cualquier variable de estado (como la presión) provoca un cambio en la energía interna. La energía interna es una propiedad extensiva.

La energía interna, el calor y el trabajo tienen las mismas unidades, el joule (J). Las variaciones de energía interna molar se expresan por lo general en kilojoules por mol (kJ mol^{-1}).

Interpretación molecular 2.2

Consideremos el caso de un gas ideal monoatómico a la temperatura T. Sabemos que la energía cinética de un átomo de masa m es

$$E_C = \tfrac{1}{2}mv_x^2 + \tfrac{1}{2}mv_y^2 + \tfrac{1}{2}mv_z^2$$

De acuerdo con el teorema de equipartición (ver *Introducción*), la energía media de cada término es $\frac{1}{2}kT$, siendo k la constante de Boltzmann. Por tanto, la energía media de los átomos es $\frac{3}{2}kT$ y la energía total del gas (no habiendo contribución de energía potencial) es $\frac{3}{2}NkT$, o $\frac{3}{2}nRT$. Se puede escribir, pues

$$U_m = U_m(0) + \tfrac{3}{2}RT$$

Donde $U_m(0)$ es la energía interna molar a $T = 0$, condiciones en las que no existe movimiento de traslación y la única contribución a la energía interna proviene de la estructura interna de los átomos. Esta ecuación muestra que la energía interna de un gas ideal se incrementa linealmente con la temperatura.

Cuando el gas está formado por moléculas poliatómicas que pueden girar alrededor de los tres ejes y trasladarse en las tres direcciones del espacio, existe una contribución adicional de $\frac{3}{2}RT$, que proviene de la energía cinética de rotación. En este caso se deberá aplicar,

$$U_m = U_m(0) + 3RT$$

Ahora la energía interna se incrementa con la temperatura dos veces más rápido que en el gas monoatómico.

La energía también está relacionada con la vibración de las moléculas. No obstante, estos modos no pueden tratarse clásicamente puesto que la separación entre sus niveles de energía es demasiado amplia. La expresión para la energía media de un oscilador de frecuencia ν debe deducirse utilizando la expresión mecanocuántica de los niveles energéticos (que forman una escala uniforme semejante a la presentada en la Fig. 0.7) y la distribución de Boltzmann. La expresión que resulta (que se deduce en la Sección 19.1b) es

$$U_m = U_m(0) + \frac{N_A h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Se puede verificar que el segundo término de la derecha se incrementa con la temperatura y tiende a RT, la expresión clásica, cuando $kT \gg h\nu$.

La energía interna de moléculas que interaccionan en fases condensadas tiene también una contribución de la energía potencial ligada a su interacción. No obstante, en general no puede plasmarse en expresiones simples. Sin embargo, desde un punto de vista molecu-

lar el punto clave es que, al incrementar la temperatura de un sistema, la energía interna se incrementa debido a que los modos de movimiento resultan excitados.

(a) La conservación de la energía

Se ha hallado experimentalmente que la energía interna de un sistema puede modificarse realizando un trabajo sobre el sistema o calentándolo. Mientras externamente podemos conocer la forma como se ha producido la transferencia (puesto que podemos ver si se ha levantado o se ha bajado un peso en el medio, indicando una transferencia de energía por producción de trabajo, o si se ha fundido hielo en el medio, indicando una transferencia de energía en forma de calor), el sistema no es capaz de diferenciar la forma empleada. Calor y trabajo son formas equivalentes de modificar la energía interna de un sistema. Un sistema actúa como un banco: acepta depósitos en cualquier moneda, pero almacena sus reservas como energía interna. También se ha observado experimentalmente que cuando un sistema se encuentra aislado del medio no se produce ningún cambio en su energía interna. Así, no se puede utilizar un sistema para realizar un trabajo y, después de aislarlo durante un mes, esperar que haya retrocedido hasta el estado inicial, listo para efectuar de nuevo el mismo trabajo. La evidencia de esta aseveración es que no se ha podido construir hasta ahora una máquina de movimiento continuo de primera especie (una máquina que produce trabajo sin consumir carburante o alguna otra fuente de energía).

Este conjunto de observaciones y comentarios pueden resumirse como sigue. Si llamamos w al trabajo realizado sobre un sistema, q a la energía transferida como calor al sistema y ΔU a la variación de energía interna resultante, se debe cumplir que

$$\Delta U = q + w \tag{2}$$

La Ec. (2) da la formulación matemática del **Primer Principio de la Termodinámica** porque refleja la equivalencia de calor y trabajo e indica que la energía interna es constante en un sistema aislado (para el que $q = 0$ y $w = 0$). La ecuación establece que la variación de energía interna de un sistema cerrado es igual a la energía que atraviesa sus paredes en forma de calor o trabajo. Emplea el "convenio de adquisición", según el cual $w > 0$ o $q > 0$ si se transfiere energía al sistema en forma de trabajo o calor y $w < 0$ o $q < 0$ si es el sistema el que hace un trabajo o cede calor.

Ilustración

Si un motor eléctrico produce 15 kJ de energía por segundo como trabajo mecánico y cede 2 kJ en forma de calor al medio, la variación de energía interna del motor por segundo es:

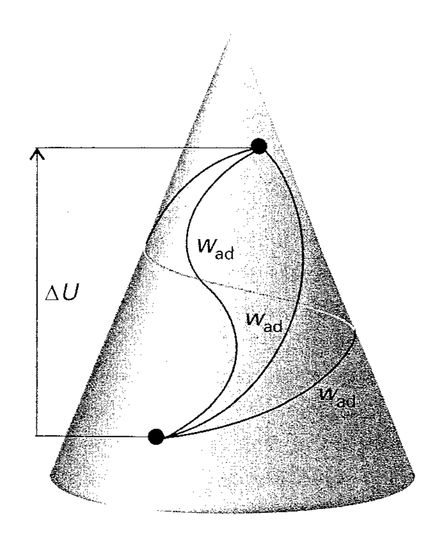
$$\Delta U = -2 \text{ kJ} - 15 \text{ kJ} = -17 \text{ kJ}$$

Supongamos que para apretar un muelle se realiza un trabajo de 100 J sobre él, perdiéndose 15 kJ en el medio como calor. La variación en la energía interna del muelle será

$$\Delta U = +100 \text{ kJ} - 15 \text{ kJ} = +85 \text{ kJ}$$

(b) Enunciado generalizado del Primer Principio

El enunciado del Primer Principio que se ha presentado es adecuado para la mayor parte de las aplicaciones en termodinámica. No obstante, en esta sección se presenta una versión más sofisticada del Primer Principio y se muestra cómo se puede plantear una forma generalizada de la Ec. 2. Puesto que el material que se presenta aquí no es necesario para seguir el resto del texto, es posible omitirlo y pasar directamente a la siguiente sección ("Trabajo y calor").



2.6 Se ha observado que para provocar un cambio de estado en un sistema adiabático debe darse una cierta cantidad de trabajo, independientemente del método que se haya utilizado para obtener el trabajo. La independencia del camino implica la existencia de una función de estado, la energía interna. La variación de energía interna es comparable a la variación de altura alcanzada al escalar una montaña: su valor es independiente del camino recorrido.

Consideremos inicialmente que no conocemos el significado del término "energía". Supongamos que sí conocemos el significado del término trabajo, ya que podemos observar cómo sube o baja un peso en el medio, y que también somos capaces de calcularlo, midiendo la altura a la que se mueve el peso. En esta sección el trabajo será la magnitud mensurable fundamental y definiremos energía, calor y el Primer Principio en función únicamente del trabajo. Para ello utilizaremos términos introducidos en el Principio Cero de la Termodinámica (Sección 1.1), concretamente estado y temperatura, y los conceptos de pared adiabática y diatérmica.

Se ha comprobado experimentalmente que en un sistema adiabático de una composición dada, la realización de una misma cantidad de diferentes tipos de trabajo sobre el sistema provoca siempre el mismo incremento de la temperatura. Así, si se realiza 1 kJ de trabajo mecánico sobre el sistema (por ejemplo, mediante agitación con un sistema de palas) o 1 kJ de trabajo eléctrico (haciendo pasar corriente eléctrica por una resistencia calefactora) o de cualquier otro tipo, se produce el mismo incremento de temperatura. El siguiente enunciado del Primer Principio es el resultado de un gran número de observaciones de este tipo

El trabajo necesario para modificar un sistema adiabático desde un estado concreto a otro estado concreto es el mismo cualquiera que sea el tipo de trabajo realizado.

Este enunciado del principio parece completamente diferente del presentado anteriormente, pero demostraremos ahora cómo de él se deriva la Ec. 2.

Supongamos que se realiza un trabajo w_{ad} sobre un sistema adiabático que provoca un cambio desde un estado inicial i a un estado final f. El trabajo puede ser de cualquier tipo (mecánico o eléctrico) y puede llevar al sistema a través de diferentes estados intermedios (diferentes temperaturas y presiones, por ejemplo). Siendo así, podríamos pensar (por desconocimiento del Primer Principio) que se necesita marcar el trabajo w_{ad} con el camino y que se debe especificar w_{ad} (mecánico) o w_{ad} (eléctrico). No obstante, el Primer Principio nos indica que w_{ad} es el mismo para todos los caminos y depende sólo de los estados inicial y final. Se plantea una situación similar cuando se escala una montaña: la altura que debemos recorrer entre dos puntos es independiente del camino escogido (Fig. 2.6). Cuando escalamos la montaña podemos asignar un número a cada punto de la montaña, la altitud *A*, y expresar la altura *h* a escalar como una diferencia de altitud

$$h = A_f - A_i = \Delta A$$

Así, en una escalada, la observación de que *h* es independiente del camino escogido implica la existencia de una función de estado *A*. El Primer Principio plantea exactamente la misma implicación. El hecho de que w_{ad} sea independiente del camino, implica que podemos asignar a cada estado del sistema un valor de una magnitud –que llamamos "energía interna", *U*– de forma que se puede expresar el trabajo como una diferencia de energías internas:

$$w_{ad} = U_f - U_i = \Delta U \quad [3]$$

Esta ecuación nos muestra también que se puede medir la variación de energía interna de un sistema, midiendo el trabajo necesario para producir esa variación en un sistema adiabático.

(c) Definición mecánica del calor

Supongamos que sacamos el aislante térmico que rodea el sistema y lo hacemos diatérmico. El sistema está ahora en contacto térmico con el medio cuando se modifica desde el mismo estado inicial al mismo estado final que antes. La variación de energía interna es la misma, puesto que *U* es una función de estado, pero cabe esperar que hallemos que el trabajo necesario para hacer el proceso es diferente al de antes. Corroborando esta previsión, se ha observado que si para provocar un cambio de estado en un sistema se necesitó hacer un trabajo de 42 kJ cuando el sistema tenía un entorno adiabático, con un entorno diatér-

mico se necesitaron 50 kJ. La diferencia entre el trabajo realizado en ambos casos *define* el calor absorbido por el sistema en el proceso

$$q = w_{ad} - w \qquad [4]$$

Analizando el caso propuesto, podemos concluir que q = 42 kJ − 50 kJ = −8 kJ, indicando que el sistema ha perdido 8 kJ de energía en forma de calor. Hemos obtenido una definición puramente mecánica del calor en función del trabajo. Puesto que sabemos medir un trabajo en función de la altura de la que cae un peso, disponemos ahora de un método para calcular el calor a partir del trabajo.

Finalmente, se puede expresar la Ec. 4 de una forma más familiar. Puesto que sabemos que ΔU es (por definición) igual a w_{ad}, la expresión para la energía transferida al sistema en forma de calor es $q = \Delta U - w$. Esta expresión es equivalente a la Ec. 2, enunciado matemático del Primer Principio que hemos visto antes.

Trabajo y calor

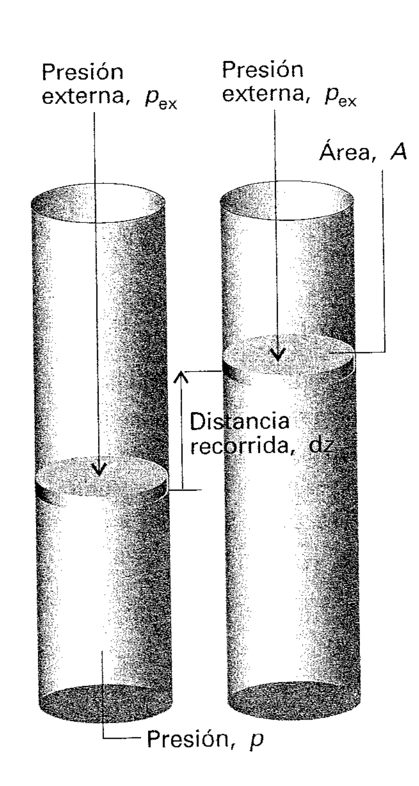
Vamos a introducir un potente método de cálculo basado en el análisis de cambios de estado infinitesimales (como los cambios infinitesimales de temperatura) y cambios infinitesimales de la energía interna dU. En un proceso así, si el trabajo realizado sobre un sistema es dw y la energía que se le ha suministrado en forma de calor es dq, sustituyendo en la Ec. 2 se tiene

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}q + \mathrm{d}w \qquad (5)$$

Para utilizar la Ec. 5 debemos ser capaces de relacionar dq y dw con sucesos que tengan lugar en el medio.

2.3 Trabajo de expansión

Comenzaremos estudiando el **trabajo de expansión**, trabajo ligado a una variación de volumen. Este tipo de trabajo incluye el trabajo realizado por un gas al expandirse contra la atmósfera. Muchas reacciones químicas dan lugar a la producción o al consumo de gases (por ejemplo, la descomposición térmica del carbonato cálcico o la combustión del octano) y se observa que sus características dependen del trabajo que son capaces de realizar.



2.7 Cuando un émbolo de área A se mueve a lo largo de una distancia dz, barre un volumen dV = A dz. La presión externa p_{ex} es equivalente a un peso que esté presionando el émbolo, de forma que la fuerza que se opone a la expansión es $F = p_{ex} A$.

(a) Expresión general del trabajo

El cálculo del trabajo de expansión parte de la definición empleada en física según la cual el trabajo requerido para desplazar un objeto una distancia dz contra una fuerza opuesta de magnitud F es

$$\mathrm{d}w = -F\,\mathrm{d}z \qquad [6]$$

El signo negativo nos indica que, cuando un sistema desplaza un objeto contra una fuerza contraria, la energía interna del sistema disminuirá al realizar el trabajo. Consideremos el montaje de la Fig. 2.7 en el que una pared del sistema es un émbolo rígido ideal de área A sin masa ni rozamiento. Si la presión externa es p_{ex}, la fuerza en la cara externa del émbolo es $F = p_{ex} A$. Cuando el sistema se expande a lo largo de una distancia dz contra la presión externa p_{ex}, el trabajo que realiza es $dw = -p_{ex} A$ dz. No obstante, A dz es la variación de volumen dV que se ha producido en el proceso de expansión. Por tanto, el trabajo realizado cuando el sistema se expande un volumen dV contra una presión externa p_{ex} es

$$\mathrm{d}w = -p_{ex}\,\mathrm{d}V \qquad (7)$$

Para obtener el trabajo total realizado cuando el volumen varía desde V_i a V_f se integra esta expresión entre los volúmenes inicial y final:

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} p_{ex}\,\mathrm{d}V \qquad (8)$$

Tabla 2.1 Tipos de trabajo*

Tipo de trabajo	dw	Comentarios	Unidades**
Expansión	$-p_{ex}\mathrm{d}V$	p_{ex} es la presión externa	Pa
		dV es la variación de volumen	m^3
Expansión superficial	$\gamma \mathrm{d}\sigma$	γ es la tensión superficial	N m^{-1}
		dσ es la variación de área	m^2
Extensión	$f\,\mathrm{d}l$	f es la tensión	N
		dl es la variación de longitud	m
Eléctrico	$\phi\,\mathrm{d}q$	ϕ es el potencial eléctrico	V
		dq es la variación de la carga	C

* En general, el trabajo realizado sobre un sistema puede expresarse en la forma dw = $-F$dz, donde F es una "fuerza generalizada" y dz es un "desplazamiento generalizado".
** Para trabajo en joules (J). Nótese que 1 N m = 1 J y 1 V C = 1 J.

La fuerza que actúa sobre el émbolo, $p_{ex}A$, es equivalente a un peso que se eleva cuando el sistema se expande. Por el contrario, si se comprime el sistema, el mismo peso desciende en el medio y la Ec. 8 continúa siendo válida, pero ahora $V_f < V_i$. Es importante destacar que continúa siendo la presión externa la que determina la magnitud del trabajo.

Otros tipos de trabajo (por ejemplo, trabajo eléctrico) tienen expresiones análogas que incluyen siempre el producto de una magnitud intensiva (por ejemplo, la presión) por la variación de una magnitud extensiva (por ejemplo, del volumen). En la Tabla 2.1 se recogen algunos ejemplos. Por ahora, continuaremos con el trabajo asociado a la variación de volumen, el trabajo de expansión, y estudiaremos qué se puede extraer de la Ec. 7.

(b) Expansión libre

Se denomina **expansión libre** a la expansión contra una fuerza opuesta nula, situación que se da cuando $p_{ex} = 0$. De acuerdo con la Ec. 7, en estas condiciones dw = 0 para cada etapa de la expansión por lo que el trabajo total es

$$w = 0 \tag{9}$$

Es decir, no se realiza trabajo cuando un sistema se expande libremente. Un proceso de este tipo es la expansión de un sistema contra el vacío.

(c) Expansión contra una presión constante

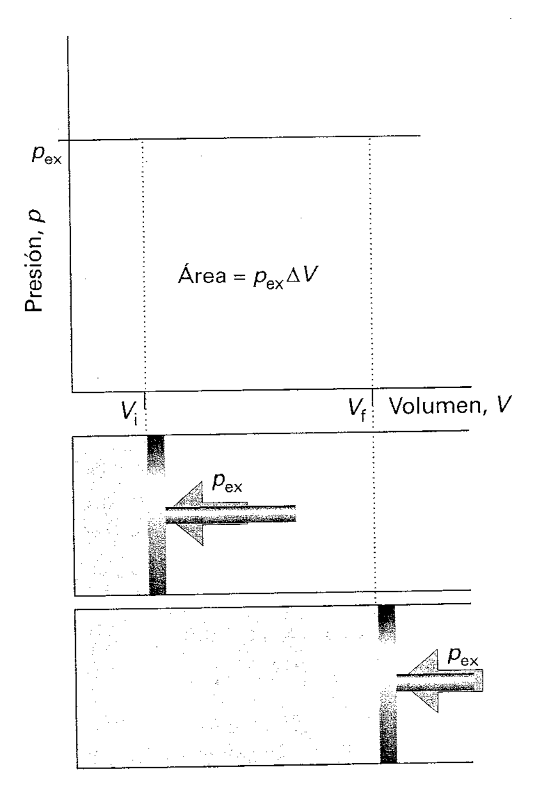
Consideremos ahora que la presión externa se mantiene constante a lo largo de toda la expansión. Ésta es la situación que se da cuando un émbolo se encuentra sometido a la presión ejercida por la atmósfera, que se mantendrá constante a lo largo de todo la expansión. Un ejemplo químico de un proceso en el que se cumple esta condición lo encontramos en la expansión de un gas formado en una reacción química. La Ec. 8 puede evaluarse extrayendo la constante p_{ex} fuera de la integral:

$$w = -p_{ex}\int_{V_i}^{V_f} \mathrm{d}V = -p_{ex}(V_f - V_i)$$

Escribiendo la variación de volumen como $\Delta V = V_f - V_i$,

$$w = -p_{ex}\,\Delta V \tag{10}$$

Este resultado se ilustra gráficamente en la Fig. 2.8, donde se hace uso de la interpretación de la integral como un área.[1] La magnitud de w, indicada como $|w|$, es igual al área existente por debajo de la línea horizontal $p = p_{ex}$, comprendida entre los volúmenes inicial y



2.8 El trabajo realizado por un gas cuando se expande contra una presión externa constante p_{ex} es igual al área sombreada en el diagrama indicador del ejemplo de la figura.

1 Concretamente, el valor de la integral $\int_a^b f(x)\,\mathrm{d}x$ es igual al área situada bajo la curva $f(x)$ entre $x = a$ y $x = b$.

final. La representación pV utilizada para calcular el trabajo de expansión recibe el nombre de **diagrama indicador**; James Watt fue el primero en utilizar un diagrama de este tipo para mostrar aspectos del funcionamiento de su máquina de vapor.

(d) Expansión reversible

En termodinámica un **proceso reversible** es un proceso que puede ser invertido mediante la variación infinitesimal de una variable. La palabra clave es "infinitesimal", que refuerza el significado cotidiano de la palabra "reversible", utilizada para indicar algo que puede cambiar de dirección. Sabemos que un sistema se encuentra en **equilibrio** con el medio si al realizar cambios infinitesimales de las condiciones en direcciones opuestas se producen cambios de estado de signo contrario. Del análisis del equilibrio térmico de dos sistemas que tienen la misma temperatura, planteado anteriormente, se puede extraer un ejemplo de reversibilidad. La transferencia de energía en forma de calor entre ambos sistemas es reversible ya que, si se disminuye en una cantidad infinitesimal la temperatura de cualquiera de los dos sistemas, la energía fluye hacia el sistema de temperatura más baja y, por el contrario, si se incrementa la temperatura de uno de los sistemas en equilibrio térmico en una cantidad infinitesimal, la energía fluye desde el sistema de temperatura más elevada.

Supongamos que se introduce un gas en un émbolo y que la presión externa p_{ex} se mantiene igual a la presión p del gas. Un sistema construido así se encuentra en equilibrio mecánico con el medio (como se ilustra en la Sección 1.1) puesto que una variación infinitesimal positiva o negativa de la presión externa hace que la variación el volumen sea de signo opuesto. Si se provoca una reducción infinitesimal de la presión externa, el gas se expande ligeramente. Si, por el contrario, se provoca un incremento infinitesimal de la presión externa, el gas se contrae ligeramente. En ambos casos, la variación es reversible desde el punto de vista termodinámico. En el caso en que la presión externa difiera apreciablemente de la presión interna, una variación infinitesimal de p_{ex} no podrá hacer que disminuya por debajo de la presión del gas, por lo que no se producirá el cambio de dirección del proceso. A diferencia del anterior, este sistema no está en equilibrio mecánico con el medio y la expansión es, desde el punto de vista de la termodinámica, irreversible.

Para lograr una expansión reversible se impone p_{ex} igual a p en todas las etapas de la expansión. En la práctica, hay que sacar gradualmente pequeños pesos del émbolo para que la fuerza que realizan contra éste contrarreste siempre los cambios de la fuerza interna ejercida por la presión del gas. Introduciendo $p_{ex} = p$, la Ec. 7 se transforma

$$\mathrm{d}w = -p_{ex}\,\mathrm{d}V = -p\mathrm{d}V \qquad (11)_{rev}$$

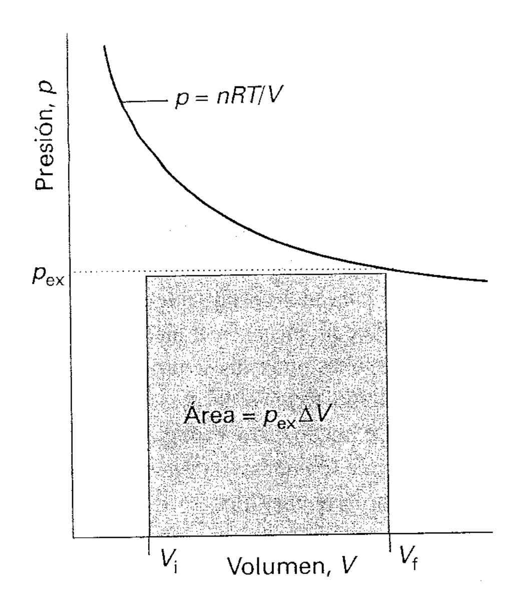
(Las ecuaciones válidas sólo para procesos reversibles se marcan con un subíndice "rev".) La presión interna del sistema aparece en la expresión del trabajo porque se ha aplicado una p_{ex} igual a p durante todo el proceso para asegurar la reversibilidad. El trabajo total de una expansión reversible es, pues,

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} p\mathrm{d}V \qquad (12)_{rev}$$

Podremos calcular la integral siempre que conozcamos cómo varía la presión del gas con el volumen. La Ec. 12 nos conecta con el tema desarrollado en el Capítulo 1: si conocemos la ecuación de estado del gas, podremos expresar p en función de V y calcular la integral.

(e) Expansión isotérmica reversible

Analicemos la expansión isotérmica reversible de un gas ideal. Se consigue que la expansión sea isotérmica poniendo el sistema en contacto térmico con el medio (que puede ser un baño de temperatura constante-termostato). Puesto que la ecuación de estado es $pV = nRT$, en cada etapa se cumplirá $p = nRT/V$, siendo V el volumen en cada etapa de la expansión. La temperatura T es constante en la expansión isotérmica por lo que (juntamente con



2.9 El trabajo realizado por un gas ideal cuando se expande isotérmica y reversiblemente es igual al área definida por la isoterma $p = nRT/V$. El trabajo realizado en una expansión irreversible contra la misma presión final es igual al área del rectángulo sombreado más oscuro en la Figura. Se puede ver que el trabajo reversible es mayor que el irreversible.

n y R) pueden sacarse de la integral. Resolviendo la integral, el trabajo en una expansión isotérmica reversible de un gas ideal desde V_i a V_f a una temperatura T viene dado por,

$$w = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i}\right) \qquad (13)^{\circ}_{\text{rev}}$$

Al tratarse de una expansión, el volumen final es superior al inicial y el logaritmo en la Ec. 13 es positivo, por lo que $w < 0$. En este caso, el sistema ha realizado un trabajo sobre el medio, reduciendo su energía interna como resultado de la transferencia de energía. La ecuación nos permite observar también que, para una variación de volumen fija, se realiza más trabajo cuanto mayor sea la temperatura. Con respecto a la presión, es evidente que cuanto mayor sea la presión del gas, mayor deberá ser la presión externa necesaria para asegurar la reversibilidad.

Los resultados del cálculo pueden representarse en un diagrama indicador en el que la magnitud del trabajo realizado aparece como el área existente bajo la isoterma $p = nRT/V$ (Fig. 2.9). En el mismo diagrama se ha superpuesto el área rectangular correspondiente a una expansión irreversible contra una presión externa constante, que se ha tomado igual a la presión final alcanzada en la expansión reversible. Se realiza más trabajo cuando la expansión es reversible (el área es mayor) debido a que, igualando las presiones externa e interna en todas las etapas del proceso se asegura el aprovechamiento integral de toda la capacidad de empuje del sistema. No se puede obtener más trabajo que el obtenido en un proceso reversible ya que, si se incrementa la presión externa en cualquier etapa del proceso, incluso en una cantidad infinitesimal, se produce una compresión. Teniendo en cuenta que si $p > p_{ex}$ también perdemos parte de la capacidad de empuje del sistema, podemos concluir que: *cuando un sistema opera entre dos estados inicial y final dados, el trabajo máximo que se puede realizar en un proceso que discurre por un camino definido se consigue cuando el cambio se realiza de forma reversible.*

Hemos introducido la relación entre reversibilidad y trabajo máximo para el caso especial de un gas ideal en expansión. Más adelante (Sección 4.6b) demostraremos que esta relación es aplicable a todo tipo de sustancias y a todo tipo de trabajos.

Ejemplo 2.1 Cálculo del trabajo realizado en la producción de gas

Calcular el trabajo realizado cuando 50 g de hierro reaccionan con ácido clorhídrico en (a) un recipiente cerrado de volumen fijo y (b) un vaso abierto a 25°C.

Método Analicemos el comportamiento del volumen para decidir cómo se produce el proceso. Si el volumen no varía, no existe trabajo de expansión aunque tenga lugar el proceso. Si el sistema se expande contra una presión externa constante, se puede calcular el trabajo mediante la Ec. 10. Una aproximación generalmente aceptada en el tratamiento de procesos en los que una fase condensada se convierte en un gas, es considerar despreciable el volumen de la fase condensada frente al volumen del gas formado.

Respuesta En (a) el volumen es constante, por lo que no se realiza trabajo alguno y $w = 0$. En (b), el gas actúa contra la atmósfera y $w = -p_{ex}\Delta V$. Se puede despreciar el volumen inicial ya que el volumen final (después de la producción del gas) es mucho mayor y $\Delta V = V_f - V_i \approx V_f = nRT/p_{ex}$, siendo n la cantidad de H_2 generado. Así,

$$w = -p_{ex}\,\Delta V \approx -p_{ex} \times \frac{nRT}{p_{ex}} = -nRT$$

Teniendo en cuenta que la reacción es

$$Fe\,(s) + 2HCl\,(aq) \longrightarrow FeCl_2\,(aq) + H_2\,(g)$$

resulta que se genera 1 mol de H_2 por cada mol de Fe que se consume, por lo que calcularemos n a partir de la cantidad de Fe que se ha hecho reaccionar. Puesto que la masa molar del hierro es 55.85 g mol^{-1}, se tiene que

$$w \approx -\frac{50\ \text{g}}{55.85\ \text{g mol}^{-1}} \times (8.3145\ \text{JK}^{-1}\ \text{mol}^{-1}) \times (298.15\ \text{K})$$

$$\approx -2.2\ \text{kJ}$$

El sistema (la mezcla reaccionante) produce 2.2 kJ de trabajo contra la atmósfera.

Comentario Nótese que (para este sistema de gas ideal) la presión externa no afecta al resultado final: cuanto menor es la presión, mayor es el volumen ocupado, por lo que los efectos se contrarrestan.

Autoevaluación 2.1 Calcular el trabajo de expansión realizado cuando se electrolizan 50 g de agua a presión constante a 25°C.

[-10 kJ]

2.4 Transferencias de calor

En general, la variación de energía interna de un sistema es

$$dU = dq + dw_{exp} + dw_e \tag{14}$$

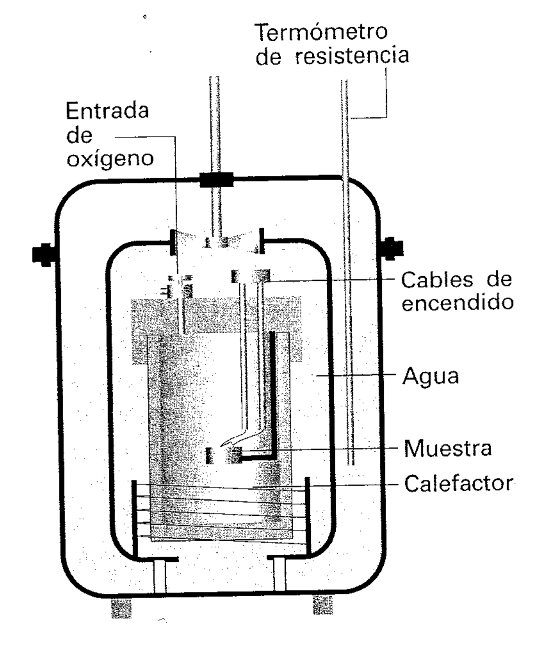
donde dw_e es un trabajo adicional (e por "extra") al trabajo de expansión dw_{exp}. Por ejemplo, dw_e puede representar el trabajo eléctrico realizado por una corriente eléctrica que circula por un circuito. Un sistema mantenido a volumen constante no puede realizar trabajo de expansión y $dw_{exp} = 0$. Si el sistema tampoco es capaz de realizar ningún otro tipo de trabajo (si no es, por ejemplo, una pila electroquímica conectada a un motor eléctrico), entonces también se tiene que $dw_e = 0$. En estas condiciones:

$$dU = dq \quad \text{(a volumen constante, sin trabajo adicional)} \tag{15}$$

Esta relación se suele escribir $dU = dq_V$, introduciendo el subíndice para indicar que la transformación se ha realizado a volumen constante. Para una variación mensurable,

$$\Delta U = q_V \tag{16}$$

Se deduce que, si se mide la energía suministrada ($q > 0$) o liberada ($q < 0$) en forma de calor cuando un sistema de volumen constante sufre un cambio de estado, de hecho se está midiendo la variación de energía interna del sistema.



2.10 Bomba calorimétrica de volumen constante. La "bomba" es el reactor central que debe ser macizo para poder aguantar presiones elevadas. El montaje completo que se presenta en la figura es el calorímetro (del que debe conocerse su capacidad calorífica). Para asegurar su adiabaticidad, el calorímetro se sumerge en un baño de agua cuya temperatura es reajustada continuamente para mantenerla igual a la del calorímetro durante todo el proceso de combustión.

(a) Calorimetría

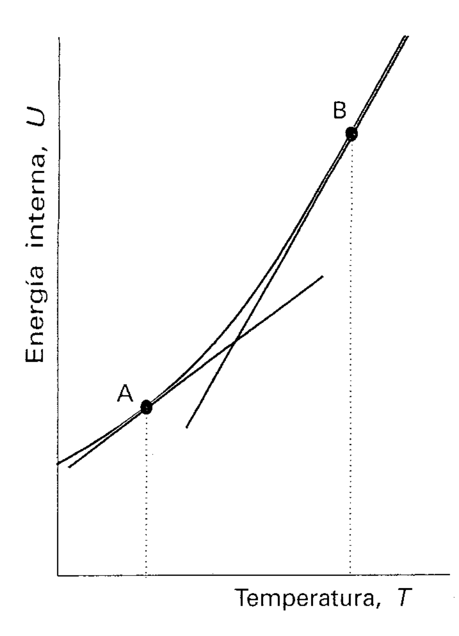
El dispositivo más utilizado para la medida de ΔU es la **bomba calorimétrica adiabática** (Fig. 2.10). En el dispositivo, el proceso que se va a estudiar -que puede ser una reacción química- se lleva a cabo en un recipiente de volumen fijo, la bomba. Esta bomba está sumergida en un baño de agua agitado y el conjunto recibe la denominación de calorímetro. A su vez, el calorímetro está sumergido en un baño de agua exterior. El agua del calorímetro y del baño exterior se controla y se mantiene a la misma temperatura. Este montaje asegura que no existe transferencia neta de calor entre el calorímetro y el medio (el baño) por lo que el calorímetro es adiabático.

La variación de temperatura ΔT en el calorímetro es proporcional al calor que emite o absorbe la reacción. Por tanto, midiendo ΔT podemos determinar q_V y finalmente hallar ΔU. Una correcta conversión de ΔT en q_V se consigue calibrando el calorímetro, utilizando un proceso que produce una cantidad conocida de energía con el que se determina la **constante del calorímetro**, que es la constante C de la relación

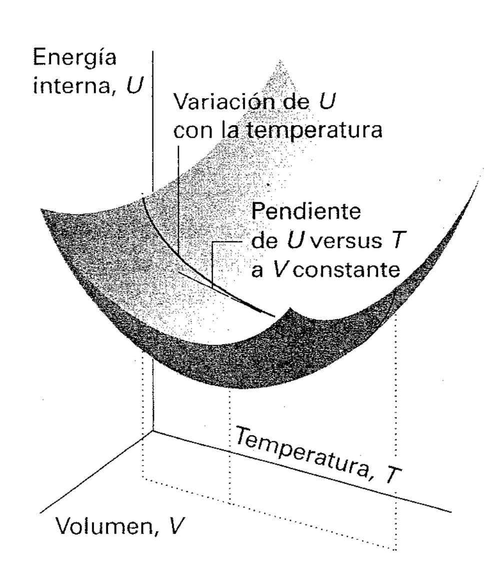
$$q = C\Delta T \tag{17}$$

La constante del calorímetro puede medirse haciendo pasar una corriente I, obtenida con una fuente de potencial conocido V, a través de un calefactor durante un período de tiempo t:

$$q = IVt \tag{18}$$



2.11 La energía interna de un sistema se incrementa al elevar su temperatura; el gráfico muestra esta variación para un sistema que se calienta a volumen constante. La pendiente de la curva a una temperatura dada (como muestran las tangentes en A y B) es la capacidad calorífica a volumen constante a esa temperatura. Obsérvese que, para el sistema estudiado, la capacidad calorífica es superior en B que en A.



2.12 La energía interna de un sistema varía con el volumen y la temperatura, probablemente definiendo una superficie similar a la presentada en la figura. Una curva paralela al eje de las T nos marca la variación de la energía interna con la temperatura a un volumen constante dado. La pendiente de esta curva en cualquier punto es la derivada parcial $(\partial V/\partial T)_V$.

C puede determinarse también realizando la combustión de una masa conocida de sustancia (a menudo ácido benzoico) que genera una cantidad conocida de calor. Calculada C, resulta sencillo interpretar el incremento de temperatura producido por una cesión de calor.

Ilustración

Si con una fuente de 12 V se provoca el paso de una corriente de 10.0 A durante 300 s, la energía emitida en forma de calor se calcula partir de la Ec. 18:

$$q = (10.0 \text{ A}) \times (12 \text{ V}) \times (300 \text{ s}) = 3.6 \times 10^4 \text{ A V s} = 36 \text{ kJ}$$

puesto que 1 A V s = 1 J. Si el incremento de temperatura observado es de 5.5 K, la constante del calorímetro es $C = (36 \text{ kJ})/(5.5 \text{ K}) = 6.5 \text{ kJ K}^{-1}$.

(b) Capacidad calorífica

La energía interna de una sustancia se incrementa al elevar su temperatura. La magnitud del incremento depende de las condiciones bajo las que se ha producido el calentamiento que, inicialmente, vamos a considerar que se realiza a volumen constante. Por ejemplo, podríamos considerar un gas en un recipiente de volumen fijo. Si se representa la energía interna frente a la temperatura, se puede obtener una curva similar a la presentada en la Figura 2.11. La pendiente de la curva a una temperatura dada recibe el nombre de **capacidad calorífica** del sistema a esa temperatura. La **capacidad calorífica a volumen constante**, que denominaremos C_V, se define formalmente según[2]

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad [19]$$

donde la notación corresponde a una "derivada parcial". Una derivada parcial es la pendiente calculada manteniendo todas las variables constantes excepto una.[3] En este caso, la energía interna varía con la temperatura y el volumen de la muestra, pero como únicamente estamos interesados en su variación con la temperatura, se mantiene el volumen constante (Fig. 2.12).

Las capacidades caloríficas son magnitudes extensivas: 100 g de agua, por ejemplo, tienen una capacidad calorífica cien veces mayor que 1 g de agua (por lo que necesitan una cantidad de calor 100 veces superior para sufrir el mismo incremento de temperatura). La **capacidad calorífica molar a volumen constante** $C_{V,\text{m}}$, es la capacidad calorífica por mol de material y es una magnitud intensiva (todas las magnitudes molares son intensivas). Valores típicos de $C_{V,\text{m}}$ de gases poliatómicos están próximos a 25 J K^{-1} mol^{-1}. Para ciertas aplicaciones resulta útil conocer la llamada **capacidad calorífica específica** (informalmente "calor específico") de una sustancia, que se define como la capacidad calorífica de una muestra dividida por su masa, generalmente expresada en gramos. La capacidad calorífica específica del agua a temperatura ambiente es aproximadamente 4 J K^{-1} g^{-1}. En general, las capacidades caloríficas dependen de la temperatura y disminuyen a bajas temperaturas. No obstante, para pequeños intervalos de temperatura a y por encima de la temperatura ambiente, las variaciones son tan pequeñas que en cálculos no muy precisos se puede considerar que las capacidades caloríficas son prácticamente independientes de la temperatura.

Interpretación molecular 2.3

La capacidad calorífica de un gas ideal monoatómico puede calcularse utilizando la expresión para la energía interna deducida en la *Interpretación molecular 2.2.* Puesto que $U_\text{m} = U_\text{m}(0) + \frac{3}{2}RT$, de la Ec. 19 se tiene

2 Si el sistema puede modificar su composición, es necesario distinguir entre valores de C_V de equilibrio y de composición fija. Puesto que todas las aplicaciones estudiadas en este capítulo incluyen sustancias puras, podemos obviar esta complicación.

3 Las derivadas parciales se analizan en *Información adicional 1.*

$$C_{V,\mathrm{m}} = \left(\frac{\partial U_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_V = \tfrac{3}{2}R$$

El valor numérico es 12.47 J K^{-1} mol^{-1}. Al igual, para un gas compuesto por moléculas poliatómicas no lineales,

$$C_{V,\mathrm{m}} = 3R \tag{20}$$

o 24,94 J K^{-1} mol^{-1}. Ambos valores son independientes de la temperatura.

La capacidad calorífica relacionada con la vibración se obtiene evaluando la derivada de la expresión deducida empleando mecánica cuántica, y para una frecuencia de vibración ν es

$$C_{V,\mathrm{m}} = Rf^2 \qquad f = \left(\frac{h\nu}{kT}\right)\frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \tag{21}$$

donde $f = 0$ a $T = 0$ y $f \approx 1$ cuando $kT \gg h\nu$. Así pues, la contribución de la vibración de una molécula a la capacidad calorífica molar es nula a $T = 0$ y tiende al valor clásico (R) cuando se incrementa la temperatura. Físicamente, a bajas temperaturas la separación entre los niveles de energía es tan grande que las vibraciones no pueden ser excitadas ya que no se puede absorber la energía necesaria. Al elevar la temperatura, más y más niveles de energía resultan accesibles y las moléculas empiezan a comportarse como si sus vibraciones no estuvieran cuantizadas.

La capacidad calorífica puede utilizarse para relacionar la variación de energía interna con la variación de temperatura de un sistema de volumen constante. De la Ec.19 se deduce que

$$\mathrm{d}U = C_V\,\mathrm{d}T \quad \text{(a volumen constante)} \tag{22a}$$

expresión que nos indica que una variación infinitesimal de temperatura provoca una variación infinitesimal en la energía interna, siendo la constante de proporcionalidad la capacidad calorífica a volumen constante. Si la capacidad calorífica es independiente de la temperatura en el intervalo de temperaturas de trabajo, una variación mensurable de temperatura ΔT provoca un incremento mensurable en la energía interna, ΔU según

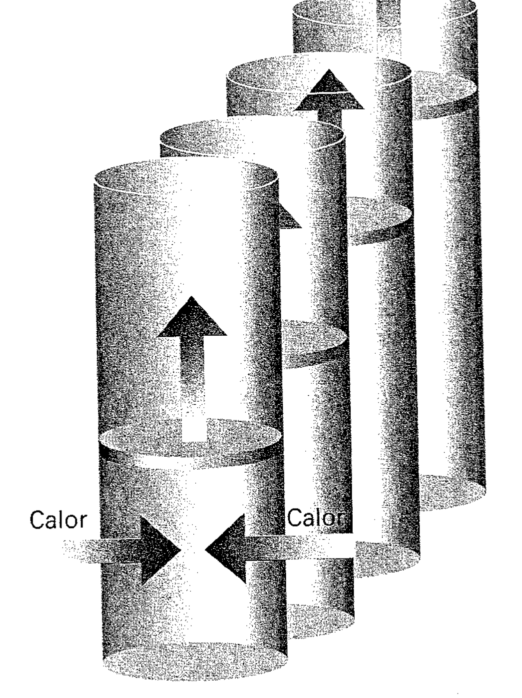
$$\Delta U = C_V\Delta T \quad \text{(a volumen constante)} \tag{22b}$$

Puesto que una variación de energía interna puede identificarse con el calor suministrado a volumen constante (Ec. 16), podemos transformar la anterior ecuación en

$$q_V = C_V\Delta T \tag{22c}$$

Esta ecuación nos proporciona una manera simple de medir la capacidad calorífica de una muestra: se suministra una cantidad medida de calor a la muestra (eléctricamente, por ejemplo) y se controla el incremento de temperatura resultante. El cociente calor suministrado / incremento de temperatura producido es la capacidad calorífica de la muestra.

Una capacidad calorífica elevada implica que una cantidad dada de calor provocará únicamente un pequeño incremento de temperatura (la muestra tiene una gran capacidad para absorber calor). Una capacidad calorífica infinita implica que no se producirá incremento alguno de temperatura aunque se suministre una gran cantidad de calor. En un cambio de fase (como el punto de ebullición del agua), la temperatura de la sustancia no aumenta cuando se le suministra calor (la energía se gasta en el cambio de fase endotérmico, en este caso en vaporizar el agua, en lugar de emplearse en incrementar la temperatura) por lo que, a la temperatura de cambio de fase, la capacidad calorífica de una muestra es infinita. Las propiedades de las capacidades caloríficas en las proximidades de un cambio de fase se tratan con mayor profundidad en la Sección 6.7.



2.13 Cuando un sistema se mantiene a presión constante pudiendo variar libremente su volumen, parte de la energía suministrada en forma de calor puede perderse volviendo al medio como trabajo. En una situación como ésta, la variación de energía interna es inferior a la cantidad de energía suministrada en forma de calor.

2.5 La entalpía

La variación de energía interna no coincide con el calor suministrado cuando el sistema es capaz de modificar su volumen. En estas condiciones, parte de la energía suministrada al sistema en forma de calor es devuelta al medio como trabajo de expansión (Fig. 2.13), de

modo que dU es inferior a dq. No obstante, vamos a mostrar que en este caso el calor suministrado a presión constante es igual a la variación de otra magnitud termodinámica del sistema, la **entalpía**, H.

(a) Definición de entalpía

La entalpía se define como

$$H = U + pV \qquad [23]$$

donde p es la presión del sistema y V su volumen. Puesto que U, p y V son todas funciones de estado, la entalpía es también una función de estado. Como ocurre con cualquier magnitud que es función de estado, la variación de entalpía, ΔH, producida en un proceso entre cualquier par de estados inicial y final, es independiente del camino recorrido en el proceso.

La variación de entalpía es igual al calor suministrado al sistema a presión constante (tanto mayor cuanto menos trabajo adicional realice el sistema):

$$dH = dq \quad \text{(a presión constante; sin trabajo adicional)} \qquad (24a)$$

Para un cambio mensurable:

$$\Delta H = q_p \qquad (24b)$$

Justificación 2.1

En un cambio infinitesimal en el estado del sistema en el que U varía hasta $U + dU$, p varía hasta $p + dp$ y V varía hasta $V + dV$, H varía desde $U + pV$ hasta

$$\begin{aligned} H + dH &= (U + dU) + (p + dp)(V + dV) \\ &= U + dU + pV + pdV + Vdp + dp\,dV \end{aligned}$$

El último término es un producto de dos cantidades infinitesimales y puede ser despreciado. Por tanto, reorganizando la expresión y sustituyendo $H = U + pV$ a la derecha tenemos que H varía hasta

$$H + dH = H + dU + p\,dV + V\,dp$$

por lo que

$$dH = dU + p\,dV + V\,dp$$

Si sustituimos ahora $dU = dq + dw$ en esta expresión, se tiene

$$dH = dq + dw + p\,dV + V\,dp$$

Si el sistema está en equilibrio mecánico con el medio a una presión p y realiza únicamente trabajo de expansión, podemos escribir $dw = -p\,dV$ y se obtiene

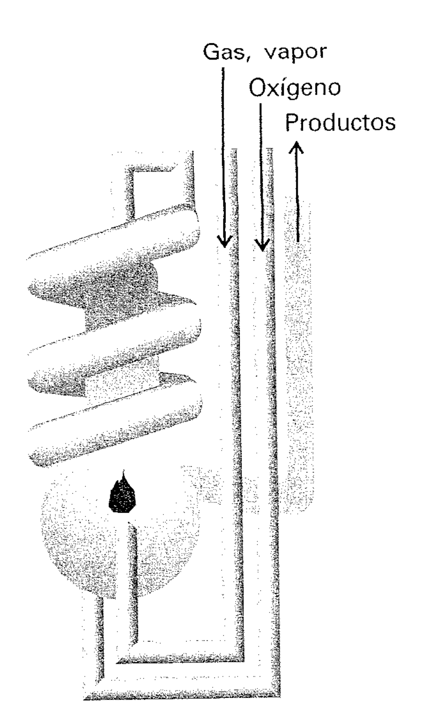
$$dH = dq + V\,dp$$

Si imponemos ahora la condición de que el calentamiento se produce a presión constante introduciendo $dp = 0$, tenemos

$$dH = dq \quad \text{(a presión constante; sin trabajo adicional)}$$

como en la Ec. 24*a*.

El resultado que se recoge en la Ec. 24 indica que, cuando un sistema se somete a una presión constante y únicamente se puede producir trabajo de expansión, la variación de entalpía es igual a la energía suministrada en forma de calor. Por ejemplo, si se suministran 36 kJ de energía a un calefactor eléctrico sumergido en un vaso de agua abierto, la entalpía del agua se incrementa en 36 kJ y se puede escribir $\Delta H = +36$ kJ.



2.14 Un calorímetro de llama a presión constante está constituido por el elemento de la figura introducido en un baño de agua. La combustión se produce haciendo pasar una cantidad conocida de reactivo que actúa como combustible de la llama, midiéndose el incremento de temperatura que se produce en el proceso.

(b) Medida de una variación de entalpía

Una variación de entalpía puede medirse calorimétricamente controlando la variación de temperatura que acompaña a un cambio químico o físico que tiene lugar a presión constante. Para una reacción de combustión puede utilizarse un calorímetro adiabático de llama para medir la ΔT que se produce cuando se quema una cantidad dada de sustancia en una fuente de oxígeno (Fig. 2.14). Otro camino posible para evaluar ΔH es medir la variación de energía interna empleando una bomba calorimétrica para, posteriormente, convertir ΔU en ΔH. Puesto que los sólidos y los líquidos tienen volúmenes molares pequeños, el producto pV_m que presentan es tan pequeño que la entalpía y la energía interna molares son prácticamente idénticas ($H_m = U_m + pV_m \approx U_m$). En consecuencia, si en un proceso participan únicamente sólidos o líquidos, los valores de ΔH y ΔU son prácticamente iguales. De hecho, ese tipo de procesos va acompañado por una variación muy pequeña de volumen, por lo que durante el proceso el sistema hace un trabajo sobre el medio despreciable y toda la energía suministrada en forma de calor permanece en el sistema.

Ejemplo 2.2 Relación entre ΔH y ΔU

La variación de energía interna que se produce cuando 1.0 mol de $CaCO_3$ en forma de calcita se transforma en aragonito es + 0.21 kJ Calcular la diferencia existente entre la variación de entalpía y la variación de energía interna del proceso cuando la presión es de 1.0 bar, sabiendo que las densidades de los sólidos son 2.71 g cm^{-3} y 2.93 g cm^{-3}, respectivamente.

Método El punto de partida del proceso de cálculo es la relación entre la entalpía de la sustancia y su energía interna (Ec. 23). La diferencia entre las dos cantidades se puede expresar en función de la presión y de la diferencia entre sus volúmenes molares, dato que se puede calcular a partir de las masas molares M y densidades utilizando $\rho = M/V_m$.

Respuesta La variación de entalpía producida en la transformación es

$$\begin{aligned}\Delta H &= H(\text{aragonito}) - H(\text{calcita})\\ &= \{U(\text{a}) + pV(\text{a})\} - \{U(\text{c}) + pV(\text{c})\}\\ &= \Delta U + p\{V(\text{a}) - V(\text{c})\} = \Delta U + p\Delta V\end{aligned}$$

El volumen de 1.0 mol de $CaCO_3$ (100 g) como aragonito es 34 cm^3, mientras que el de 1.0 mol de $CaCO_3$ como calcita es 37 cm^3. Sustituyendo,

$$p\Delta V = (1.0 \times 10^5\ \text{Pa}) \times (34 - 37) \times 10^{-6}\ \text{m}^3 = -0.3\ \text{J}$$

(puesto que 1 Pa m^3 = 1 J). Así,

$$\Delta H - \Delta U = -0.3\ \text{J}$$

que únicamente es el 0.1 % del valor de ΔU.

Comentario Generalmente está justificado ignorar la diferencia entre la entalpía y la energía interna de fases condensadas excepto a presiones elevadas, condiciones en las que pV ya no es despreciable.

Autoevaluación 2.2 Calcular la diferencia existente entre ΔH y ΔU cuando 1.0 mol de estaño gris (densidad 5.75 g cm^{-3}) se transforma en estaño blanco (densidad 7.31 g cm^{-3}) a 10.0 bar. A 298 K, ΔH = +2.1 kJ.

[$\Delta H - \Delta U = -4.4$ J]

La entalpía de un gas ideal puede relacionarse con su energía interna introduciendo la relación $pV = nRT$ en la definición de H:

$$H = U + pV = U + nRT \qquad (25)°$$

Esta relación implica que la variación de entalpía ligada a una reacción que produce o consume gases es

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT \quad (26)^{\circ}$$

donde Δn_g es la variación en la cantidad de moléculas de gas en la reacción. Por ejemplo, en la reacción

$$2H_2\,(g) + O_2\,(g) \longrightarrow 2H_2O\,(l) \qquad \Delta n_g = -3 \text{ mol}$$

ya que 3 moles de moléculas de fase gas son reemplazados por 2 moles de moléculas de fase líquida. A 298 K las variaciones de entalpía y de energía interna que tienen lugar en el sistema se diferencian en:

$$\Delta H - \Delta U = (-3 \text{ mol}) \times RT \approx -7.5 \text{ kJ}$$

Nótese que la diferencia es del orden del kJ, no del J como en el Ejemplo 2.2. La variación de entalpía es menor que la de energía interna, puesto que cuando se produce la reacción el sistema, aunque transfiere calor, se contrae debido a la formación del líquido, recuperando energía del medio.

Ejemplo 2.3 Cálculo de una variación de entalpía

Se calienta agua hasta ebullición a una presión de 1.0 atm. Al hacer circular una corriente de 0.50 A suministrada por una fuente de 12 V durante 300 s a través de una resistencia en contacto térmico con el agua, se midió la evaporación de 0.798 g de agua. Calcular la variación de energía interna y de entalpía por mol para el proceso de vaporización en el punto de ebullición (373.15 K).

Método Puesto que la vaporización se produce a presión constante, la variación de entalpía es igual al calor suministrado por el calefactor. Por tanto, la estrategia a emplear en la resolución es calcular el calor suministrado (a partir de $q = IVt$), expresarlo como una variación de entalpía y convertir el resultado en una variación de entalpía molar dividiendo por la cantidad de moléculas de H_2O evaporadas. Para convertir la variación de entalpía en una variación de energia interna supondremos que el vapor es un gas ideal y utilizaremos la Ec. 26.

Respuesta La variación de entalpía viene dada por

$$\Delta H = q_p = (0.50 \text{ A}) \times (12 \text{ V}) \times (300 \text{ s}) = +1.8 \text{ kJ}$$

Puesto que 0.798 g de agua son 0.0443 moles de H_2O, la entalpía de vaporización por mol de H_2O es

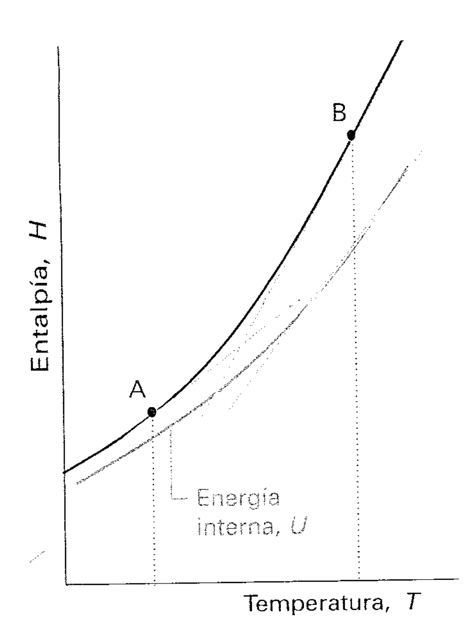
$$\Delta H_m = +\frac{1.8 \text{ kJ}}{0.0443 \text{ mol}} = +41 \text{ kJ mol}^{-1}$$

En el proceso $H_2O\,(l) \longrightarrow H_2O\,(g)$ la variación de la cantidad de moléculas de gas es $\Delta n_g = +1$ mol, por lo que

$$\Delta U_m = \Delta H_m - RT = +38 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Comentario Se ha añadido el signo más a las cantidades positivas para remarcar que representan un incremento de energía interna o de entalpía. Nótese que la variación de energía interna es menor que la variación de entalpía, debido a que se ha utilizado energía para desplazar la atmósfera de los alrededores (el medio) para hacer un hueco al vapor.

Autoevaluación 2.3 La entalpía molar de vaporización del benceno en su punto de ebullición (353.25 K) es 30.8 kJ mol^{-1}. ¿Cuál es la variación de la energía interna molar en el pro-



2.15 La capacidad calorífica a presión constante es la pendiente de la representación de la entalpía de un sistema mantenido a presión constante frente a la temperatura. Dicha pendiente puede variar con la temperatura, situación que se da cuando la capacidad calorífica varía con la temperatura. Así, las capacidades caloríficas en las condiciones A y B de la figura son distintas. Para los gases, la pendiente de este tipo de gráficos de entalpía *versus* temperatura es mayor que la correspondiente a una representación de la energía interna frente a la temperatura, lo que indica que $C_{p,m}$ es mayor que $C_{V,m}$.

Tabla 2.2* Dependencia de las capacidades caloríficas molares con la temperatura $C_{p,m}/(\text{J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}) = a + bT + c/T^2$

	a	$b/(10^{-3}\text{ K}^{-1})$	$c/(10^5\text{ K}^2)$
C (s, grafito)	16.86	4.77	-8.54
CO_2 (g)	44.22	8.79	-8.62
H_2O (l)	75.29	0	0
N_2 (g)	28.58	3.77	-0.50

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos* al final de este libro.

ceso? ¿Cuánto tiempo debería suministrar la fuente de 12 V una corriente de 0.50 A, para vaporizar una muestra de 10 g?

[+27.9 kJ mol^{-1}, 6.6 × 10^2 s]

También se pueden medir variaciones de entalpía y energía interna utilizando métodos no calorimétricos (ver Capítulos 9 y 10).

(c) Variación de la entalpía con la temperatura

La entalpía de una sustancia se incrementa al elevar la temperatura. La relación entre el incremento de entalpía y el incremento de temperatura depende de las condiciones (por ejemplo, presión constante o volumen constante). La condición más relevante es la presión constante, ya que la pendiente de la gráfica de la entalpía frente a la temperatura a presión constante resulta ser la **capacidad calorífica a presión constante** C_p (Fig. 2.15). Formalmente,

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \qquad [27]$$

La capacidad calorífica a presión constante es análoga a la capacidad calorífica a volumen constante y es una magnitud extensiva.[4] La **capacidad calorífica molar a presión constante** $C_{p,m}$ es la capacidad por mol de sustancia; es una magnitud intensiva.

La capacidad calorífica a presión constante se utiliza para relacionar la variación de entalpía con la variación de temperatura. Para una variación infinitesimal de temperatura,

$$\mathrm{d}H = C_p\,\mathrm{d}T \quad \text{(a presión constante)} \qquad (28a)$$

Si la capacidad calorífica es constante en el intervalo de temperaturas de interés, para un incremento mensurable de temperatura se tiene

$$\Delta H = C_p\,\Delta T \quad \text{(a presión constante)} \qquad (28b)$$

Puesto que podemos igualar el incremento de entalpía con el calor suministrado a presión constante, la formulación práctica de la ecuación anterior será

$$q_p = C_p\,\Delta T \qquad (29)$$

Esta expresión nos enseña cómo medir la capacidad calorífica de una muestra: se suministra una cantidad dada de calor a presión constante a la muestra (como en una muestra expuesta a la atmósfera y que se puede expandir libremente) y se controla su temperatura.

Si el intervalo de temperaturas de trabajo es pequeño, normalmente se puede despreciar la variación de la capacidad calorífica con la temperatura; esta aproximación es claramente aceptable para los gases ideales monoatómicos (alguno de los gases nobles). Pero si se necesita tener en cuenta la dependencia, una expresión empírica que da buenos resultados es

$$C_{p,m} = a + bT + \frac{c}{T^2} \qquad (30)$$

Los parámetros empíricos a, b y c son independientes de la temperatura. En la Tabla 2.2 se presentan algunos valores típicos.

Ejemplo 2.4 Medida del incremento de entalpía con la temperatura

¿Cuál es la variación de la entalpía molar del N_2 cuando se calienta de 25°C a 100°C? Utilizar la información sobre capacidades caloríficas de la Tabla 2.2

4 Como en el caso de C_V, si el sistema puede modificar su composición es necesario distinguir entre valores de equilibrio y de composición fija. Puesto que todas las aplicaciones estudiadas en este capítulo incluyen sustancias puras, podemos obviar esta complicación.

Método La capacidad calorífica del N_2 varía con la temperatura, por lo que no se puede utilizar la Ec. 28*b* (que considera que la capacidad calorífica de una sustancia es constante). En su lugar debemos aplicar la Ec. 28*a*, sustituir la Ec. 30 que nos da la dependencia de la capacidad calorífica con la temperatura e integrar la expresión resultante entre 25°C y 100°C.

Respuesta Por comodidad, fijemos T_1 (298 K) y T_2 (373 K). Las integrales a resolver son

$$\int_{H(T_1)}^{H(T_2)} \mathrm{d}H = \int_{T_1}^{T_2} \left(a + bT + \frac{c}{T^2}\right) \mathrm{d}T$$

En esta expresión los límites de integración en ambos términos de la ecuación son consistentes: la integración sobre H a la izquierda de la igualdad se realiza entre $H(T_1)$, valor de H a T_1 y $H(T_2)$, valor de H a T_2, mientras que a la derecha la integración sobre la temperatura se realiza entre T_1 y T_2. En la resolución utilizamos las integrales

$$\int \mathrm{d}x = x \qquad \int x\mathrm{d}x = \tfrac{1}{2}x^2 \qquad \int \frac{\mathrm{d}x}{x^2} = -\frac{1}{x}$$

Obteniendo

$$H(T_2) - H(T_1) = a(T_2 - T_1) + \tfrac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) - c\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

La sustitución de los datos numéricos en la ecuación da

$$H(373\ \text{K}) = H(298\ \text{K}) + 2.20\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Si se hubiera aceptado un valor constante de la capacidad calorífica de 29.14 $\text{JK}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$ (valor dado por la Ec. 30 a 25°C), habríamos hallado que la dos entalpías diferían en 2.19 kJ mol^{-1}.

Autoevaluación 2.4 A muy bajas temperaturas la capacidad calorífica de un sólido es proporcional a T^3, pudiéndose escribir $C_p = aT^3$. ¿Cuál es la variación de entalpía producida cuando incrementamos la temperatura de una sustancia de ese tipo desde 0 a una temperatura T (con T cercana a 0)?

[$\Delta H = \frac{1}{4}aT^4$]

(d) Relación entre capacidades caloríficas

Muchos sistemas se expanden cuando se calientan a presión constante. Tales sistemas realizan un trabajo sobre el medio, por lo que parte de la energía que se les ha suministrado en forma de calor revierte al medio. Como resultado, la temperatura del sistema se incrementa menos que si el calentamiento se realiza a volumen constante. Un pequeño incremento de temperatura implica una elevada capacidad calorífica, por lo que podemos concluir que en muchos casos la *capacidad calorífica a presión constante de un sistema es mayor que su capacidad calorífica a volumen constante.*

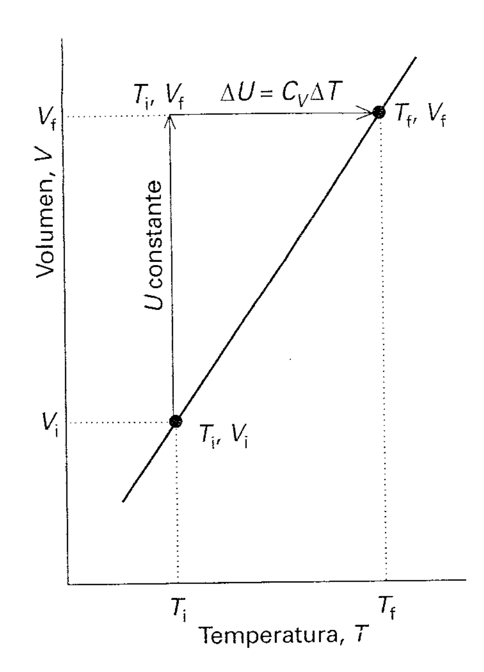
Existe una relación simple entre las capacidades caloríficas de un gas ideal,

$$C_p - C_V = nR \qquad (31)^\circ$$

(Esta relación se deduce en la Sección 3.3a.) Se deduce que la capacidad calorífica molar de un gas ideal es alrededor de 8 J $\text{K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$ mayor a presión constante que a volumen constante. Puesto que la capacidad calorífica a volumen constante para un gas poliatómico no lineal vale alrededor de 25 J $\text{K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$, la diferencia es significativa y debe tenerse en cuenta.

2.6 Procesos adiabáticos

Al llegar a este punto disponemos de todas las herramientas necesarias para analizar los cambios que se producen cuando se expande un gas ideal adiabáticamente De forma general podemos indicar que en el proceso se producirá una disminución de temperatura: puesto que se



2.16 Al realizar un cambio de estado desde una temperatura y volumen iniciales a una temperatura y volumen finales, podemos descomponer el proceso global en suma de dos etapas. En la primera etapa el sistema se expande a temperatura constante; si la sustancia de trabajo es un gas ideal no existe variación de energía interna. En la segunda etapa, se incrementa la temperatura del sistema a volumen constante. La variación global de energía interna es la suma de las variaciones producidas en las dos etapas.

realiza trabajo, disminuye la energía interna y, por tanto, disminuye también la temperatura del gas de trabajo. En términos moleculares, la energía cinética de las moléculas disminuye al realizarse un trabajo, cae su velocidad media y, en consecuencia, disminuye la temperatura.

(a) El trabajo en un proceso adiabático

La variación de energía interna de un gas ideal en un proceso en el que la temperatura varía de T_i a T_f y el volumen lo hace de V_i a V_f puede evaluarse como suma de dos etapas parciales (Fig. 2.16). En la primera etapa únicamente varía el volumen y la temperatura se mantiene constante e igual a su valor inicial. En la segunda, varía la temperatura y el volumen se mantiene constante e igual a su valor final. Puesto que la energía interna de un gas ideal es consecuencia únicamente de la energía cinética de las moléculas, la variación de energía interna global se produce en la segunda etapa de variación de temperatura a volumen constante. Aceptando que la capacidad calorífica es independiente de la temperatura, la variación vale

$$\Delta U = C_V (T_f - T_i) = C_V \Delta T \tag{32}$$

Puesto que la expansión es adiabática, se debe cumplir que $q = 0$; puesto que $\Delta U = q + w$, se deduce que $\Delta U = w_{ad}$. Igualando los dos valores obtenidos para ΔU, se obtiene

$$w_{ad} = C_V \Delta T \qquad (33)^\circ$$

Así pues, el trabajo realizado durante una expansión adiabática de un gas ideal es proporcional a la diferencia de temperaturas existente entre los estados inicial y final. Esto es exactamente lo que cabría esperar en un razonamiento molecular, ya que al ser la energía cinética proporcional a T, es previsible que una variación de energía interna debida a un cambio de temperatura sea proporcional a ΔT.

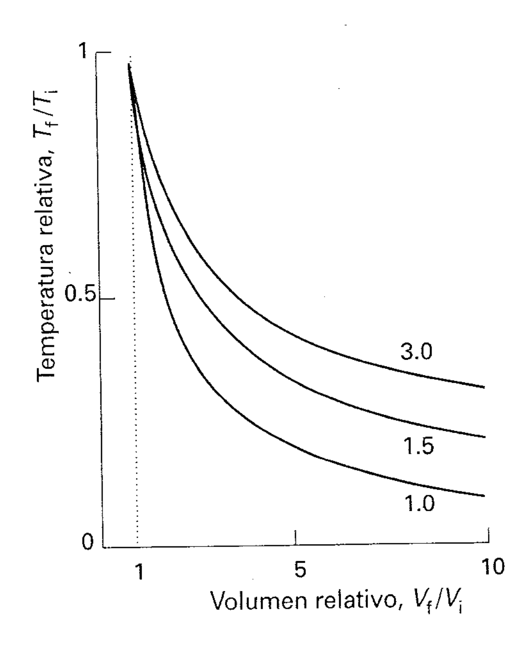
Para poder utilizar la Ec. 33 necesitamos relacionar la variación de temperatura con la variación de volumen (que se conoce). El tipo más importante de expansión adiabática (y el único que necesitaremos más adelante) es la expansión adiabática *reversible*, en la que en todo momento la presión externa se mantiene igual a la presión interna. Para la expansión adiabática reversible, las temperaturas inicial y final se relacionan mediante la expresión

$$V_f T_f^c = V_i T_i^c \qquad c = \frac{C_{V,m}}{R} \qquad (34)^\circ_{rev}$$

Esta ecuación se deduce en la *Justificación 2.2* y en la Figura 2.7 se muestra la dependencia con la temperatura que ella implica. Llegados a este punto, todo lo que tenemos que hacer para calcular el trabajo realizado por el sistema es despejar T_f en esta expresión,

$$T_f = T_i \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{1/c} \qquad (35)^\circ_{rev}$$

calcular ΔT, y sustituir en la Ec. 33.



2.17 Variación de temperatura en la expansión adiabática reversible de un gas ideal. Las curvas están marcadas con diferentes valores de $c = C_{V,m}/R$. Nótese que la temperatura cae más rápidamente cuanto menor es la capacidad calorífica molar del gas.

Justificación 2.2

Consideremos una etapa en la expansión en la que la presión dentro y fuera es p (la expansión es reversible, por lo que las presiones interna y externa coinciden en todas las etapas). El trabajo realizado cuando el gas se expande un dV es $-p\,dV$. Para un gas ideal se cumple que $dU = C_V dT$ (con la misma argumentación utilizada en el texto para un cambio macroscópico). Por tanto, puesto que para un proceso adiabático $dU = dw$, podemos escribir

$$C_V dT = -p\,dV$$

Puesto que estamos considerando un gas ideal, podemos sustituir p por nRT/V, obteniendo

$$C_V \frac{dT}{T} = -nR \frac{dV}{V}$$

Para integrar esta expresión observemos que T es igual a T_i cuando V es igual a V_i, en el estado inicial, y es igual a T_f cuando V es igual a V_f al final de la expansión. Así,

$$C_V \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = -nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

(Se ha considerado que C_V es independiente de la temperatura.) Puesto que $\int dx/x = \ln x$, se obtiene

$$C_V \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = -nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

Con $c = C_V/nR$ y utilizando las relaciones $a \ln x = \ln x^a$ y $-\ln(x/y) = \ln(y/x)$, se obtiene

$$\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)^c = \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right)$$

que es una variante de la Ec. 34.

Ilustración

Consideremos la expansión adiabática reversible de 0.020 moles de Ar, inicialmente a 25°C, desde 0.50 L a 1.00 L. La capacidad calorífica molar a volumen constante del argón es 12.48 J K^{-1} mol^{-1}, de donde $c = 1.501$. A partir de la Ec. 35,

$$T_f = (298\text{ K}) \times \left(\frac{0.50\text{ L}}{1.00\text{ L}}\right)^{1/1.501} = 188\text{ K}$$

Se deduce que $\Delta T = -110$ K y, por tanto, de la Ec. 33 se tiene

$$w = C_V \Delta T = (0.020\text{ mol}) \times (12.48\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}) \times (-110\text{ K})$$
$$= -27\text{ J}$$

Obsérvese que la variación de temperatura es independiente de la masa del gas, pero el trabajo no.

Autoevaluación 2.5 Calcular la temperatura final, el trabajo realizado y la variación de energía interna que se produce cuando se expande adiabática y reversiblemente amoniaco desde 0,50 L a 2.00 L, siendo el resto de condiciones iniciales las mismas que antes.

[194 K, −56 J, −56 J]

(b) Relación entre las capacidades caloríficas y las adiabáticas

Analicemos ahora la variación de presión que se produce en una expansión adiabática reversible de un gas ideal. Se demuestra en la *Justificación 2.3* que

$$pV^{\gamma} = \text{constante} \qquad (36)^{\circ}_{\text{rev}}$$

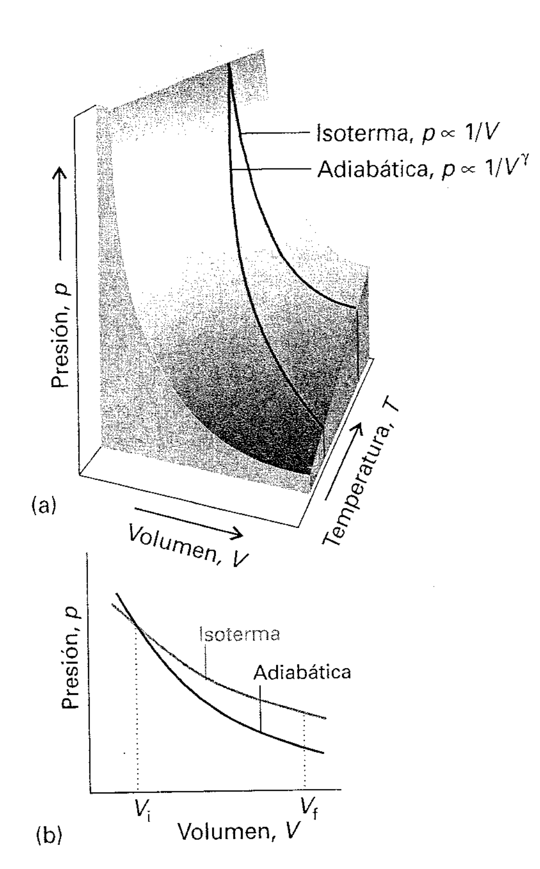
donde la **relación entre capacidades caloríficas (coeficiente adiabático)**, γ, de una sustancia se define según

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} \qquad [37]$$

Puesto que la capacidad calorífica a presión constante es mayor que la capacidad calorífica a volumen constante, $\gamma > 1$. Para un gas ideal, de la Ec. 31 se deduce que

$$\gamma = \frac{C_{V,m} + R}{C_{V,m}} \qquad (38)^{\circ}$$

Para un gas ideal monoatómico $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$ (ver *Interpretación molecular* 2.3), por lo que $\gamma = \frac{5}{3}$. Para un gas de moléculas poliatómicas no lineales (que pueden rotar además de desplazarse), $C_{V,m} = 3R$ y $\gamma = \frac{4}{3}$.



2.18 Una adiabática describe el aumento de la presión con el volumen en la expansión adiabática reversible de un gas. (a) Adiabática de un gas ideal. (b) Nótese que la presión cae más rápidamente en una adiabática que en una isoterma debido a que en la primera disminuye la temperatura.

Justificación 2.3

Independientemente de cómo se realice el proceso, los estados inicial y final de un sistema de gas ideal cumplen la ecuación del gas ideal, lo que permite escribir

$$\frac{p_i V_i}{p_f V_f} = \frac{T_i}{T_f}$$

Puesto que se ha demostrado (Ec. 35) que en un proceso adiabático reversible la temperatura cambia de forma que se cumple la relación

$$\frac{T_i}{T_f} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{1/c}$$

Combinando las dos expresiones, obtenemos,

$$p_i V_i^{\gamma} = p_f V_f^{\gamma}$$

de donde se deduce que pV^{γ} = constante, como se ha indicado en el texto.

Las curvas de la representación presión *versus* volumen de un proceso adiabático reversible se denominan **adiabáticas**. Una de ellas se muestra en la Fig. 2.18. Puesto que $\gamma > 1$, una adiabática tiene mayor pendiente ($p \propto 1/V^{\gamma}$) que la correspondiente isoterma ($p \propto 1/V$). La justificación física de esta diferencia es que, en una expansión isotérmica fluye energía hacia el sistema en forma de calor y se mantiene la temperatura, de manera que la presión no disminuye tanto como en una expansión adiabática.

Ilustración

Cuando se expande reversible y adiabáticamente una muestra de argón (para el que $\gamma = \frac{5}{3}$) a 100 kPa al doble de su volumen inicial, la presión final será:

$$p_f = p_i \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\gamma} = (100 \text{ kPa}) \times (\tfrac{1}{2})^{5/3} = 31.5 \text{ kPa}$$

La presión final de un proceso isotérmico en el que se dobla el volumen resulta ser de 50 kPa.

Termoquímica

Se denomina **termoquímica** al estudio de la transferencia de calor (producido o absorbido) que acompaña a las reacciones químicas. La termoquímica es una rama de la termodinámica en la que el reactor y su contenido constituyen el sistema y las reacciones químicas dan lugar a intercambios de energía entre el sistema y el medio. Sobre esta base, se puede utilizar la calorimetría para medir el calor producido o absorbido por una reacción y podemos identificar q con una variación de energía interna (si la reacción se produce a volumen constante) o con una variación de entalpía (si la reacción se produce a presión constante). Inversamente, si se conoce la ΔU o ΔH de una reacción, se puede predecir el calor que es capaz de producir la reacción.

Hemos indicado ya que un proceso que cede calor se clasifica como exotérmico, mientras que uno que absorbe calor se clasifica como endotérmico. Puesto que la cesión de calor implica una disminución de la entalpía del sistema (a presión constante), podemos plantear que un proceso exotérmico a presión constante es aquel en el que $\Delta H < 0$. Inversamente, puesto que la absorción de calor provoca un incremento de entalpía, un proceso endotérmico a presión constante tiene $\Delta H > 0$.

2.7 Variaciones de entalpía estándar

Normalmente, se encuentran tabuladas las variaciones de entalpía correspondientes a procesos realizados en un conjunto de condiciones estándar. En la mayoría de nuestros estudios, consideraremos que la **variación de entalpía estándar** $\Delta H^{\ominus}$ es la variación de entalpía de un proceso en el que las sustancias iniciales y finales están en sus estados estándar:

El estado estándar de una sustancia a una temperatura dada es su estado puro a 1 bar.

Por ejemplo, el estado estándar del etanol líquido a 298 K es el etanol líquido puro a 298 K y 1 bar; el estado estándar del hierro sólido a 500 K es hierro puro a 500 K y 1 bar. La variación de entalpía estándar de una reacción o un proceso físico es la diferencia entre la entalpía de los productos en sus estados estándar y la entalpía de los reactivos en sus estados estándar, todos ellos a una misma temperatura especificada.

Como ejemplo de variación de entalpía estándar, la **entalpía de vaporización estándar,** $\Delta_{vap}H^{\ominus}$, es la variación de entalpía por mol que se produce cuando líquido puro a 1 bar se evapora a gas a 1 bar, como en

$$H_2O\ (l) \longrightarrow H_2O\ (g) \qquad \Delta_{vap}H^{\ominus}\ (373\ K) = +\ 40.66\ kJ\ mol^{-1}$$

Tal como se desprende del conjunto de ejemplos presentados, se pueden dar entalpías estándar a cualquier temperatura. No obstante, por convenio, los datos termodinámicos se presentan a 298.15 K (que corresponde a 25.00°C). Mientras no se indique lo contrario, en este texto todos los datos termodinámicos se dan a esa temperatura.

(a) Entalpías de cambios físicos

La variación de entalpía estándar que acompaña a los cambios de estado físico recibe el nombre de **entalpía de transición estándar** y se denomina $\Delta_{trs}H^{\ominus}$ (Tabla 2.3). La entalpía de vaporización estándar $\Delta_{vap}H^{\ominus}$ es un ejemplo. Otro es la entalpía de fusión estándar $\Delta_{fus}H^{\ominus}$ que es la variación de entalpía que acompaña al proceso de conversión de sólido a líquido, como en

$$H_2O\ (l) \longrightarrow H_2O\ (g) \qquad \Delta_{fus}H^{\ominus}\ (273\ K) = +\ 6.01\ kJ\ mol^{-1}$$

Como en este caso, muchas veces es conveniente conocer la variación de entalpía estándar a la temperatura de transición (cambio de fase) además de a la temperatura de trabajo.

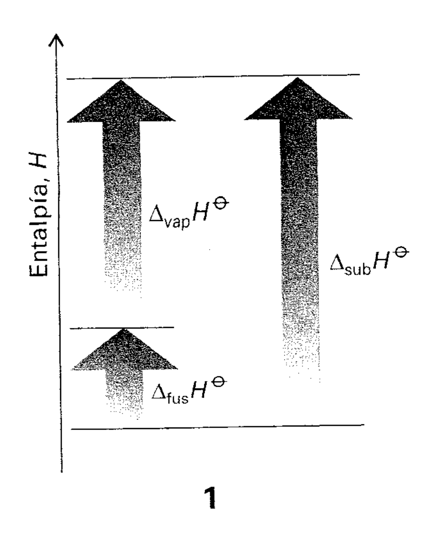
Puesto que la entalpía es una función de estado, la variación de entalpía es independiente del camino recorrido entre los dos estados. Este hecho es de gran importancia en termoquímica ya que asegura que se obtendrá el mismo valor de $\Delta H^{\ominus}$, independientemente de cómo se haya realizado el cambio (con tal de que los estados inicial y final sean los mismos). Por ejemplo, podemos dibujar la conversión de un sólido a vapor en un proceso de sublimación (conversión directa de sólido en vapor),

$$H_2O\ (s) \longrightarrow H_2O\ (g) \qquad \Delta_{sub}H^{\ominus}$$

Tabla 2.3* Entalpías de fusión y vaporización estándar a la temperatura de transición (cambio de fase), $\Delta_{trs}H^{\ominus}$ / (kJ mol^{-1})

	T_f/K	Fusión	T_{eb}/K	Vaporización
Ar	83.81	1.188	87.29	6.506
C_6H_6	278.61	10.59	353.2	30.8
H_2O	273.15	6.008	373.15	40.656 44.016 a 298 K
He	3.5	0.021	4.22	0.084

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos*.



1

o en un proceso de dos etapas, primero una fusión seguida de una vaporización del líquido resultante

$$H_2O\ (s) \longrightarrow H_2O\ (l) \qquad \Delta_{fus}H^{\ominus}$$
$$H_2O\ (l) \longrightarrow H_2O\ (g) \qquad \Delta_{vap}H^{\ominus}$$
$$\text{Global: } H_2O\ (s) \longrightarrow H_2O\ (g) \qquad \Delta_{fus}H^{\ominus} + \Delta_{vap}H^{\ominus}$$

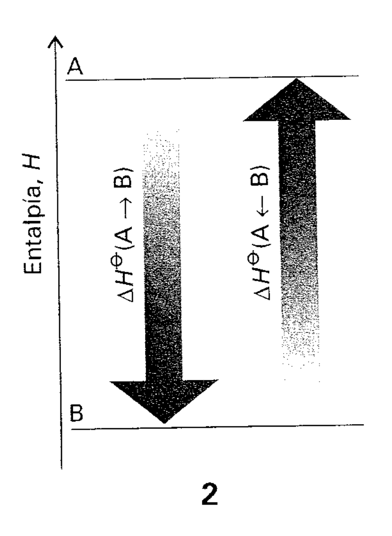
Puesto que el proceso global del camino indirecto es el mismo que el del camino directo, la variación de entalpía global es la misma en ambos casos (1) y podemos concluir que (para procesos que tienen lugar a la misma temperatura)

$$\Delta_{sub}H^{\ominus} = \Delta_{fus}H^{\ominus} + \Delta_{vap}H^{\ominus}$$

Una conclusión inmediata es que, puesto que todas las entalpías de fusión son positivas, la entalpía de sublimación de una sustancia es mayor que su entalpía de vaporización (a una temperatura dada).

Otra consecuencia de que H sea función de estado es que las variaciones de entalpía estándar del proceso directo y su correspondiente inverso deben diferir únicamente en el signo (2):

$$\Delta H^{\ominus}\ (A \rightarrow B) = -\Delta H^{\ominus}\ (A \leftarrow B)$$



2

Por ejemplo, puesto que la entalpía de vaporización del agua es +44 kJ mol^{-1} a 298 K, su entalpía de condensación a esa temperatura debe ser −44 kJ mol^{-1}.

En la Tabla 2.4 se recogen diferentes tipos de entalpías que se encuentran en termoquímica. Volveremos a encontrarnos con ellas en varios lugares a lo largo del texto.

(b) *Entalpías de un cambio químico*

Vamos a estudiar ahora las variaciones de entalpía que acompañan a las reacciones químicas. En un sentido amplio, la **entalpía de reacción estándar** $\Delta_r H^{\ominus}$ es la variación de entalpía que se produce cuando los reactivos en sus estados estándar pasan a productos también en sus estados estándar, tal como en

$$CH_4\ (g) + 2O_2\ (g) \longrightarrow CO_2\ (g) + 2H_2O\ (l) \qquad \Delta_r H^{\ominus} = -890\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Este valor estándar se refiere a la reacción en la que 1 mol de CH_4 en forma de gas metano puro a 1 bar reacciona completamente con 2 moles de O_2 en forma de oxígeno gas puro

Tabla 2.4 Entalpías de transición

Transición	Proceso	Símbolo*
Transición	Fase $\alpha \rightarrow$ fase β	$\Delta_{trs}H$
Fusión	$s \rightarrow l$	$\Delta_{fus}H$
Vaporización	$l \rightarrow g$	$\Delta_{vap}H$
Sublimación	$s \rightarrow g$	$\Delta_{sub}H$
Mezcla de fluidos	Puro → mezcla	$\Delta_{mezcla}H$
Disolución	Soluto → disolución	$\Delta_{disol}H$
Hidratación	$X^{\pm}$ (g) → $X^{\pm}$ (aq)	$\Delta_{hid}H$
Atomización	Especies (s, l, g) → átomos (g)	$\Delta_{at}H$
Ionización	X (g) → X^+ (g) + e^- (g)	$\Delta_{ion}H$
Ganancia de electrones	X (g) + e^- (g) → X^- (g)	$\Delta_{ge}H$
Reacción	Reactivos → productos	$\Delta_r H$
Combustión	Compuestos (s, l, g) + O_2 (g) → CO_2 (g) + H_2O (l, g)	$\Delta_c H$
Formación	Elementos → compuesto	$\Delta_f H$
Activación	Reactivos → complejo activado	$\Delta^{\ddagger}H$

* Recomendaciones de la IUPAC. Es frecuente que se asocie el subíndice transición a ΔH, como en $\Delta_{trs}H$.

para producir 1 mol de CO_2 como dióxido de carbono puro a 1 bar y 2 moles de H_2O como agua líquida pura a 1 bar; el valor numérico es el correspondiente a la reacción a 298 K. La combinación de una ecuación química y una entalpía de reacción estándar es lo que se denomina **ecuación termoquímica**. Una entalpía de reacción estándar corresponde a un proceso completo

Reactivos puros separados (no mezclados) en sus estados estándar
$\longrightarrow$ productos puros separados (no mezclados) en sus estados estándar

Exceptuando el caso de las reacciones iónicas en disolución, las variaciones de entalpía que acompañan a los procesos de mezcla y separación son despreciables frente a la contribución de la propia reacción.

Hemos apostillado antes "en sentido amplio", puesto que en una definición más precisa de la entalpía de reacción estándar debe aclararse el significado del término "por mol" que aparece en el valor de $\Delta_r H^{\ominus}$. Para establecer una definición más concreta, consideremos la reacción

$$2\,A + B \longrightarrow 3C + D$$

La entalpía estándar de esta reacción se basa en la expresión

$$\Delta_r H^{\ominus} = \sum_{\text{Productos}} \nu H_m^{\ominus} - \sum_{\text{Reactivos}} \nu H_m^{\ominus} \qquad (39)$$

en la que los términos de la derecha son las entalpías molares estándar de los productos y reactivos ponderadas por los coeficientes estequiométricos, ν, que aparecen en la ecuación química. Para la reacción propuesta

$$\Delta_r H^{\ominus} = \{3H_m^{\ominus}(C) + H_m^{\ominus}(D)\} - \{2H_m^{\ominus}(A) + H_m^{\ominus}(B)\}$$

donde $H_m^{\ominus}(J)$ es la entalpía molar estándar de la especie J a la temperatura de trabajo.

Una forma algo más sofisticada de expresar la definición, que es útil para alguna de las expresiones formales que deduciremos (pero menos en la práctica), se consigue escribiendo la reacción en la forma simbólica

$$0 = 3C + D - 2A - B$$

restando los reactivos en ambos lados (y reemplazando la flecha por un signo de igualdad). Esta ecuación tiene la forma

$$0 = \sum_J \nu_J J \qquad (40)$$

donde J representa las diferentes sustancias y los ν_J son los correspondientes **coeficientes estequiométricos** de la reacción química. Para nuestra reacción estos coeficientes tienen los valores

$$\nu_A = -2 \qquad \nu_B = -1 \qquad \nu_C = +3 \qquad \nu_D = +1$$

Nótese que, por convenio, los coeficientes estequiométricos de los productos son positivos y los de los reactivos son negativos. La entalpía de reacción estándar se define entonces según

$$\Delta_r H^{\ominus} = \sum_J \nu_J H_m^{\ominus}(J) \qquad [41]$$

como puede comprobarse sustituyendo los valores de los coeficientes estequiométricos dados anteriormente.

Ilustración

Para la reacción

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$$

Tabla 2.5* Entalpías de formación y combustión estándar de compuestos orgánicos a 298 K

	$\Delta_f H^{\ominus}$/ (kJ mol^{-1})	$\Delta_c H^{\ominus}$/ (kJ mol^{-1})
Benceno, C_6H_6 (l)	+49.0	−3268
Etano, C_2H_6 (g)	−84.7	−1560
Glucosa, $C_6H_{12}O_6$ (s)	−1274	−2808
Metano, CH_4 (g)	−74.8	−890
Metanol, CH_3OH(l)	−238.7	−726

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos*.

Los coeficientes estequiométricos son

$$\nu(N_2) = -1 \qquad \nu(H_2) = -3 \qquad \nu(NH_3) = +2$$

por lo que la entalpía de reacción es

$$\Delta_r H^{\ominus} = 2H^{\ominus}_m(NH_3) - \{H^{\ominus}_m(N_2) + 3H^{\ominus}_m(H_2)\}$$

Algunas entalpías de reacción estándar tienen un significado particular y reciben nombres especiales. La **entalpía de combustión estándar** $\Delta_c H^{\ominus}$ es la entalpía de reacción estándar correspondiente a la oxidación completa de un compuesto orgánico a CO_2 y H_2O, si el compuesto contiene C, H y O, o también a N_2, si el compuesto contiene también N. Un ejemplo sería la combustión de la glucosa

$$C_6H_{12}O_6\,(s) + 6\,O_2\,(g) \longrightarrow 6\,CO_2\,(g) + 6\,H_2O\,(l) \qquad \Delta_c H^{\ominus} = -2808 \text{ kJ mol}^{-1}$$

El valor marcado indica que se ceden 2808 kJ de calor cuando se quema 1 mol de $C_6H_{12}O_6$ en condiciones estándar (a 298 K). Se presentan algunos valores más en la Tabla 2.5.

(c) La ley de Hess

Las entalpías estándar de reacciones individuales pueden combinarse para obtener la entalpía de otra reacción. Esta aplicación del Primer Principio recibe el nombre de **ley de Hess**:

> **La entalpía estándar de una reacción es la suma de las entalpías estándar de las reacciones individuales en las que se puede descomponer.**

Las etapas individuales no tienen por qué poderse realizar experimentalmente: pueden ser reacciones hipotéticas. El único requisito es que el conjunto de ecuaciones químicas este equilibrado. La base termodinámica de esta ley es la independencia del camino del valor de $\Delta_r H^{\ominus}$ lo que implica que aunque se hagan pasar los reactivos a productos por diferentes caminos (incluso hipotéticos), siempre se obtiene la misma variación de entalpía estándar. La importancia de la ley de Hess radica en que permite obtener información sobre la energética de una reacción de interés, que puede ser difícil de determinar experimentalmente, a partir de datos recogidos de otras reacciones.

Ejemplo 2.5 Aplicación de la ley de Hess

La entalpía de reacción estándar de la hidrogenación del propeno

$$CH_2{=}CHCH_3\,(g) + H_2\,(g) \longrightarrow CH_3CH_2CH_3\,(g)$$

es −124 kJ mol^{-1}. La entalpía de reacción estándar de la combustión del propano

$$CH_3CH_2CH_3\,(g) + 5\,O_2\,(g) \longrightarrow 3\,CO_2\,(g) + 4\,H_2O\,(l)$$

es −2220 kJ mol^{-1}. Calcular la entalpía de combustión estándar del propeno.

Método Sumar o restar las reacciones dadas, junto con otras que sean necesarias, para conseguir la reacción deseada. Posteriormente, sumar o restar de la misma manera las entalpías estándar de las reacciones escritas. En la Tabla 2.5 se dan datos adicionales necesarios.

Respuesta La reacción de combustión que se debe analizar es

$$C_3H_6\,(g) + \tfrac{9}{2}O_2\,(g) \longrightarrow 3\,CO_2\,(g) + 3\,H_2O\,(l)$$

Esta reacción puede escribirse también como suma de reacciones según:

	$\Delta_r H^{\ominus}$ /kJ mol^{-1}
$C_3H_6\,(g) + H_2\,(g) \longrightarrow C_3H_8\,(g)$	−124
$C_3H_8\,(g) + 5\,O_2\,(g) \longrightarrow 3\,CO_2\,(g) + 4\,H_2O\,(l)$	−2220
$H_2O\,(l) \longrightarrow H_2\,(g) + \tfrac{1}{2}O_2\,(l)$	+286
$C_3H_6\,(g) + \tfrac{9}{2}O_2\,(g) \longrightarrow 3\,CO_2\,(g) + 3\,H_2O\,(l)$	−2058

Comentario Hay que adquirir cierta destreza en la búsqueda de un conjunto de ecuaciones termoquímicas cuya suma algebraica sea la ecuación problema.

Autoevaluación 2.6 Calcular la entalpía de hidrogenación del benceno a partir de su entalpía de combustión y de la entalpía de combustión del ciclohexano.

[−205 kJ mol^{-1}]

2.8 Entalpías de formación estándar

Tabla 2.6* Entalpías de formación estándar de compuestos inorgánicos $\Delta_f H^{\ominus}$ / (kJ mol^{-1}) a 298 K

H_2O (l)	−285.83	H_2O_2 (l)	−187.78
NH_3 (g)	−46.11	N_2H_4 (l)	+ 50.63
NO_2 (g)	+33.18	N_2O_4 (g)	+9.16
NaCl (s)	−411.15	KCl (s)	−436.75

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos*.

La **entalpía de formación estándar** de una sustancia $\Delta_f H^{\ominus}$ es la entalpía estándar de la reacción de formación de un compuesto a partir de sus elementos en sus estados de referencia. El **estado de referencia** de un elemento es el estado más estable a la temperatura de trabajo y 1 bar. Por ejemplo, a 298 K el estado de referencia del nitrógeno es un gas de moléculas de N_2, el del mercurio es mercurio líquido, el del carbono es el grafito y el del estaño es su forma blanca (metálica). Existe una excepción a esta receta general de definición de los estados de referencia: se toma el fósforo blanco como el estado de referencia del fósforo ya que, aunque no es la forma alotrópica más estable en estas condiciones, sí es la forma más reproducible del elemento. Las entalpías de formación estándar se expresan como entalpías por mol de compuesto. La entalpía de formación estándar del benceno líquido a 298 K, por ejemplo, se refiere a la reacción

$$6\,C\,(s, \text{grafito}) + 3\,H_2\,(g) \longrightarrow C_6H_6\,(l)$$

y es +49.0 kJ mol^{-1}. Las entalpías de formación estándar de los elementos en su estado de referencia son nulas a todas las temperaturas, puesto que corresponden a reacciones "nulas" del tipo

$$N_2\,(g) \longrightarrow N_2\,(g)$$

En las Tablas 2.5 y 2.6 se presentan unas cuantas entalpías de formación.

Elementos
Entalpía, H
Reactivos
$\Delta_r H^{\ominus}$
Productos

3

(a) La entalpía de reacción en función de las entalpías de formación

Teóricamente podemos considerar que una reacción se produce a través de la descomposición de los reactivos en sus elementos y la posterior recombinación de estos para dar los productos. El valor de la $\Delta_r H^{\ominus}$ para la reacción global será la suma de esas entalpías de "descomposición" y formación. Puesto que la "descomposición" es la inversa de la formación, las entalpías de ambas etapas son de signo contrario (3). Por tanto, en las entalpías de

formación de las sustancias tenemos suficiente información para calcular la entalpía de cualquier reacción, utilizando

$$\Delta_r H^{\ominus} = \sum_{\text{Productos}} \nu \Delta_f H^{\ominus} - \sum_{\text{Reactivos}} \nu \Delta_f H^{\ominus} \tag{42}$$

donde en cada término las entalpías de formación de las especies que participan en la reacción están multiplicadas por su coeficiente estequiométrico.

Ilustración

La entalpía de reacción estándar de

$$2\,HN_3\,(l) + 2\,NO\,(g) \longrightarrow H_2O_2\,(l) + 4\,N_2\,(g)$$

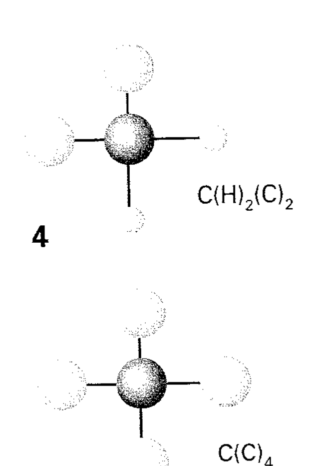
se puede calcular según

$$\begin{aligned}\Delta_r H^{\ominus} &= \{\Delta_f H^{\ominus}(H_2O_2, l) + 4\Delta_f H^{\ominus}(N_2, g)\} \\ &\quad - \{2\Delta_f H^{\ominus}(HN_3, l) + 2\Delta_f H^{\ominus}(NO, g)\} \\ &= \{-187.78 + 4(0)\} - \{2(264.0) + 2(90.25)\}\ \text{kJ mol}^{-1} \\ &= -892.3\ \text{kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

La expresión formal de la Ec. 42 para una reacción escrita como la Ec. 40 es

$$\Delta_r H^{\ominus} = \sum_J \nu_J \Delta_f H^{\ominus}(J) \tag{43}$$

Es posible verificar que esta expresión reproduce el valor calculado en la anterior *Ilustración*.



(b) La aproximación de los grupos

En el apartado anterior hemos visto que las entalpías de reacción estándar se pueden obtener combinando entalpías de formación estándar. La cuestión que nos planteamos ahora es si se pueden obtener entalpías de formación a partir de datos de la estructura de las especies. En una respuesta rápida diríamos que descomponer una entalpía de formación en un conjunto de contribuciones de los átomos individuales y enlaces no es un procedimiento *termodinámicamente* exacto. No obstante, en el pasado se han utilizado procedimientos aproximados de cálculo basados en las **entalpías medias de enlace** ΔH(A—B), definidas como las entalpías del proceso asociado a la rotura de un enlace específico A—B,

$$\text{A—B (g)} \longrightarrow \text{A (g)} + \text{B (g)} \qquad \Delta H\text{(A—B)}$$

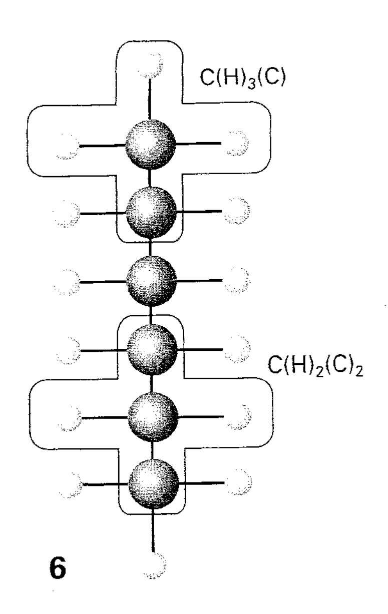
No obstante, este procedimiento es notoriamente impreciso, en parte debido a que ΔH(A—B) es un valor promedio obtenido en una serie de compuestos parecidos. Esta aproximación tampoco diferencia entre isómeros geométricos, que presentan los mismos átomos y enlaces, para los que se ha comprobado que las entalpías de formación son significativamente diferentes.

Una aproximación en cierto modo más precisa es considerar que la molécula está construida a partir de **grupos termoquímicos**, átomos o grupos físicos de átomos enlazados por lo menos con otros dos átomos: en (4) y (5) se muestran dos ejemplos. La entalpía de formación del compuesto se expresa, entonces, (por lo menos, aproximadamente) como la suma de las contribuciones asociadas a todos los grupos termoquímicos en los que se pueda dividir la molécula. En la Tabla 2.7 se presenta una lista de valores y en el Ejemplo 2.6 se enseña el método de trabajo. La Tabla 2.7 contiene también información sobre capacidades caloríficas que, en una primera aproximación, pueden considerarse también aditivas en un sentido similar.

Tabla 2.7 Grupos termoquímicos Benson

Grupo	$\Delta_f H^{\ominus}$/ (kJ mol^{-1})	$C^{\ominus}_{p,m}$/ (J K^{-1} mol^{-1})
$C(H)_3(C)$	−42.17	25.9
$C(H)_2(C)_2$	−20.7	22.8
$C(H)(C)_3$	−6.91	18.7
$C(C)_4$	+8.16	18.2

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos*.



6

Ejemplo 2.6 Utilización de la aproximación de los grupos termoquímicos

Estimar la entalpía estándar de formación a 298 K del hexano en (a) fase gas, (b) fase líquida.

Método Primero, se identifican los grupos termoquímicos presentes en la molécula y se les asigna el correspondiente valor de la Tabla 2.7. Para obtener la entalpía de formación del líquido, se debe incluir la entalpía de condensación del vapor, que es la contraria de la entalpía de vaporización del líquido (Tabla 2.3).

Respuesta La descomposición de la molécula en grupos se representa en (6). Existen dos grupos $C(H)_3(C)$ y cuatro grupos $C(H)_2(C)_2$; por tanto

$$\Delta_f H^{\ominus}(C_6H_{14}, g) = 2\,(-42.17\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}) + 4\,(-20.7\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}) = -167.1\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

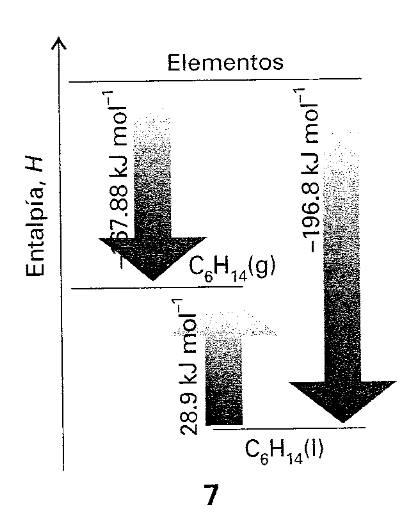
La entalpía de vaporización del hexano es 28.9 kJ mol^{-1} (Tabla 2.3); así (7),

$$\Delta_f H^{\ominus}(C_6H_{14}, l) = (-167.1\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}) - (28.9\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}) = -196.0\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

El valor experimental es -198.7 kJ mol^{-1}.

Autoevaluación 2.7 Estimar la entalpía de formación estándar del 2,2-dimetil-propano gas.

[-160.52 kJ mol^{-1}]



7

2.9 Variación de las entalpías de reacción con la temperatura

Las entalpías estándar de muchas reacciones de interés se han medido a diferentes temperaturas, debiéndose utilizar estos datos cuando se pretende hacer un estudio termoquímico preciso de esas reacciones. No obstante, cuando no se dispone de esa información, las entalpías de reacción estándar a diferentes temperaturas se pueden estimar a partir de las capacidades caloríficas y del valor de la entalpía de reacción a una temperatura

De la Ec. 27 se deduce que, cuando se calienta una sustancia desde T_1 a T_2, su entalpía varía desde $H(T_1)$ a

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p\, \mathrm{d}T \qquad (44)$$

(Se ha considerado que en el intervalo de temperatura de trabajo no se ha producido ningún cambio de fase.) Puesto que esta ecuación es aplicable a cada una de las sustancias que participan en la reacción, la entalpía de reacción estándar varía desde $\Delta_r H^{\ominus}(T_1)$ hasta

$$\Delta_r H^{\ominus}(T_2) = \Delta_r H^{\ominus}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^{\ominus}\, \mathrm{d}T \qquad (45)$$

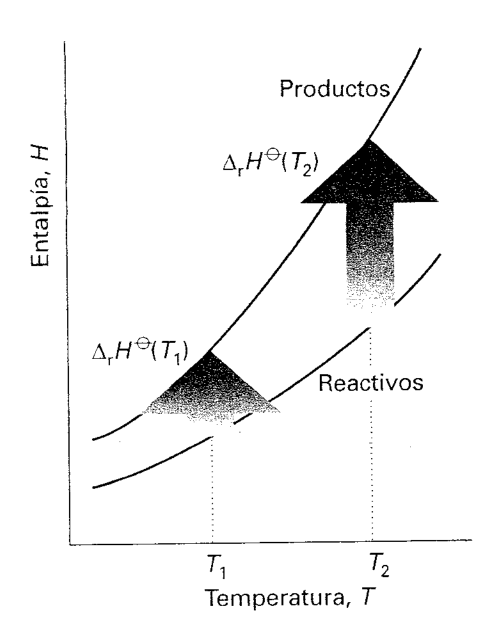
donde $\Delta C_p^{\ominus}$ es la diferencia en capacidad calorífica molar entre los productos y los reactivos en condiciones estándar, ponderada por los coeficientes estequiométricos que aparecen en la ecuación química:

$$\Delta_r C_p^{\ominus} = \sum_{\text{Productos}} \nu C_{p,m}^{\ominus} - \sum_{\text{Reactivos}} \nu C_{p,m}^{\ominus} \qquad (46)$$

Formalmente,

$$\Delta_r C_p^{\ominus} = \sum_J \nu_J C_{p,m}^{\ominus}(J) \qquad [47]$$

La Ec. 45 se conoce como la **ley de Kirchhoff** (Fig. 2.19). En general es una aproximación aceptable considerar que $\Delta C_p^{\ominus}$ es independiente de la temperatura, por lo menos en intervalos razonablemente limitados, tal como se presenta en el Ejemplo 2.7. Aunque las capacidades individuales pueden variar con la temperatura, su diferencia varía mucho menos. En los casos en que sea necesario, se puede tener en cuenta la dependencia con la temperatura utilizando la Ec. 30.



2.19 Ilustración de la ley de Kirchhoff. Cuando se aumenta la temperatura, las entalpías de los productos y de los reactivos se incrementan, pero lo harán en diferente medida. En cada caso la variación de la entalpía depende de las capacidades caloríficas de las sustancias. La variación de la entalpía de reacción refleja la diferente variación de las entalpías.

Ejemplo 2.7 Aplicación de la ley de Kirchhoff

La entalpía de formación estándar de H_2O gas a 298 K es -241.82 kJ mol^{-1}. Estimar su valor a 100°C, utilizando los siguientes valores de las capacidades caloríficas molares a presión constante: H_2O (g) : 33.58 J K^{-1} mol^{-1}; H_2 (g) : 28.84 J K^{-1} mol^{-1}; O_2 (g) : 29.37 J K^{-1} mol^{-1}. Suponer que las capacidades caloríficas son independientes de la temperatura.

Método Puesto que $\Delta C_p^\ominus$ es independiente de la temperatura en el intervalo T_1 a T_2, la integral de la Ec. 45 vale $(T_2 - T_1)\,\Delta_r C_p^\ominus$. Así,

$$\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + (T_2 - T_1)\,\Delta_r C_p^\ominus$$

Los pasos a seguir serán: escribir la ecuación química, identificar los coeficientes estequiométricos y calcular $\Delta_r C_p^\ominus$ a partir de los datos

Respuesta La reacción es

$$H_2\,(g) + \tfrac{1}{2}O_2\,(g) \longrightarrow H_2O\,(g)$$

por lo que

$$\Delta_r C_p^\ominus = C_{p,m}^\ominus(H_2O, g) - \{C_{p,m}^\ominus(H_2, g) + \tfrac{1}{2}C_{p,m}^\ominus(O_2, g)\}$$
$$= -9.94\ \text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}$$

Sustituyendo

$$\Delta_r H^\ominus(373\ \text{K}) = -241.82\ \text{kJ mol}^{-1} + (75\ \text{K}) \times (-9.94\ \text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1})$$
$$= -242.6\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Autoevaluación 2.8 Estimar la entalpía de formación estándar del ciclohexano líquido a 400 K a partir de los datos de la Tabla 2.5 de la *Sección de datos* del final del libro.

[-163 kJ mol^{-1}]

Ideas clave

- ☐ termodinámica

Conceptos básicos

- ☐ sistema
- ☐ medio
- ☐ sistema abierto
- ☐ sistema cerrado
- ☐ sistema aislado

2.1 Trabajo, calor y energía

- ☐ trabajo
- ☐ energía
- ☐ calor
- ☐ límite (pared) diatérmico
- ☐ límite (pared) adiabático
- ☐ proceso exotérmico
- ☐ proceso endotérmico
- ☐ interpretación molecular de calor y trabajo
- ☐ movimiento térmico

2.2 El Primer Principio

- ☐ energía interna
- ☐ función de estado
- ☐ Primer Principio de la Termodinámica
- ☐ definición de calor

Trabajo y calor

2.3 Trabajo de expansión

- ☐ trabajo de expansión
- ☐ definición de trabajo
- ☐ expansión libre
- ☐ expansión contra una presión constante
- ☐ diagrama indicador
- ☐ proceso reversible
- ☐ equilibrio
- ☐ trabajo de expansión reversible (12)
- ☐ trabajo en una expansión isotérmica reversible (13)
- ☐ trabajo máximo y proceso reversible

2.4 Transferencias de calor

- ☐ variación de energía interna y transferencia de calor a volumen constante
- ☐ bomba calorimétrica adiabática
- ☐ calorímetro a presión constante
- ☐ capacidad calorífica
- ☐ capacidad calorífica a volumen constante
- ☐ capacidad calorífica molar a volumen constante
- ☐ capacidad calorífica específica
- ☐ variación de energía interna e incremento de temperatura (22)

2.5 La entalpía

- ☐ entalpía
- ☐ variación de entalpía y transferencia de calor a presión constante
- ☐ relación entre ΔU y ΔH (26).
- ☐ capacidad calorífica a presión constante
- ☐ capacidad calorífica molar a presión constante
- ☐ variación empírica de temperatura (30)
- ☐ relación entre capacidades caloríficas (31)

2.6 Procesos adiabáticos
- ☐ trabajo en un proceso adiabático
- ☐ variación de temperatura que acompaña al proceso adiabático
- ☐ razón de capacidades caloríficas
- ☐ relación presión-volumen en un proceso adiabático
- ☐ adiabática

Termoquímica
- ☐ termoquímica

2.7 Variaciones de entalpía estándar
- ☐ variación de entalpía estándar
- ☐ estado estándar
- ☐ entalpía de vaporización estándar
- ☐ entalpía de transición estándar ($\Delta_{trs}H^{\ominus}$)
- ☐ adición de variaciones de entalpías
- ☐ variaciones de entalpía de procesos opuestos
- ☐ entalpía de reacción estándar ($\Delta_r H^{\ominus}$)
- ☐ ecuación termoquímica
- ☐ ecuación química formal
- ☐ coeficientes estequiométricos
- ☐ entalpía de combustión estándar
- ☐ ley de Hess

2.8 Entalpías de formación estándar
- ☐ entalpía de formación estándar ($\Delta_f H^{\ominus}$)
- ☐ estado de referencia
- ☐ combinación de entalpías de formación
- ☐ entalpía de enlace media
- ☐ grupo termoquímico

2.9 Variación de las entalpías de reacción con la temperatura
- ☐ Ley de Kirchhoff de la dependencia de las entalpías de reacción con la temperatura

Lecturas adicionales

Artículos de interés general

E.A. Gislason y N.C. Craig, General definitions of work and heat in thermodynamic processes. *J. Chem. Educ.* **64**, 670 (1987).

E.R. Boyko y J.F. Belliveau, Simplification of some thermochemical equations. *J. Chem. Educ.* **67**, 743 (1990).

T. Solomon, Standard enthalpies of formation of ions in solution. *J. Chem. Educ.* **68**, 41 (1991).

R.S. Treptow, Bond energies and enthalpies: an often neglected difference. *J. Chem. Educ.* **72**, 497 (1995).

J. Güèmez, S. Velasco y M.A. Matías, Thermal coefficients and heat capacities in systems with chemical reaction: the Le Chatelier-Braun principle. *J. Chem. Educ.* **72**, 199 (1995).

R.D. Freeman, Conversion of standard (1 atm) thermodynamic data to the new standard-state pressure, 1 bar (10^5 Pa). *Bull. Chem. Thermodynamics* **25**, 523 (1982).

I.H. Segel y L.D. Segel, Energetics of biological processes. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg) **6**, 207. VCH, New York (1993).

Textos y fuentes de datos e información

B.W. Rossiter y R.C. Baetzgold (ed.), *Physical methods of chemistry*, **VI**. Wiley-Interscience, New York (1992).

M.L. McGlashan, *Chemical thermodynamics*. Academic Press, London (1979).

W.E. Dasent, *Inorganic energetics*. Cambridge University Press (1982).

D.A. Johnson, *Some thermodynamic aspects of inorganic chemistry*. Cambridge University Press (1982).

S.W. Benson, *Thermochemical kinetics*. Wiley, New York (1976).

J.D. Cox y G. Pilcher, *Thermochemistry of organic and organometallic compounds*. Academic Press, New York (1970).

D.R. Stull, E.F. Westrum y G.C. Sinke, *The chemical thermodynamics of organic compounds*. Wiley-Interscience, New York (1969).

D.B. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, R.H. Schumm, I. Halow, S.M. Bailey, K.L. Churney y R.L. Nuttall, *The NBS tables of chemical thermodynamic properties*. Publicado como *J. Phys. Chem. Reference Data* **11** (suplemento 2), 1982.

M.W. Chase, Jr, C.A. Davies, J.R. Downey, Jr, D.J. Frurip, R.A. McDonald y A.N. Syverud, *JANAF thermochemical tables. The NBS tables of chemical thermodynamic properties*. Publicado como *J. Phys. Chem. Reference Data* **14** (suplemento 1), 1985.

J.B. Pedley, R.D. Naylor y S.P. Kirby, *Thermochemical data of organic compounds*. Chapman & Hall, London (1986).

J.A. Dean (ed.), *Handbook of organic chemistry*. McGraw-Hill, New York (1987).

R.C. Weast (ed.), *Handbook of chemistry and physics*, Vol. 78. CRC Press, Boca Raton (1997).

A.M. James and M.P. Lord (ed.), *Macmillan's chemical and physical data*. Macmillan, London (1992).

J. Emsley, *The elements*. Oxford University Press (1996).

E.F.G. Harrington, Thermodynamic data and their uses. *Chemical thermodynamics: Specialist Periodical Reports*. **1**, 31 (1973).

D.R. Stull and G.C. Sinke, *Thermodynamic properties of the elements*. American Chemical Society, Washington (1956).

CODATA Bulletin 28: Recommended key values of thermodynamics. *J. Chem. Thermo.* **10**, 903 (1978).

Ejercicios

Si no se indica lo contrario, suponer que todos los gases son ideales. Tener en cuenta que 1 bar = 1.01325 atm exactamente. Si no se indica lo contrario, los datos de termoquímica se dan a 298.15 K.

2.1 (a) Calcular el trabajo realizado para elevar una masa de 1.0 kg a 10 m de la superficie de (a) la Tierra (g = 9.81 m s^{-2}) y (b) la luna (g = 1.60 m s^{-2}).

2.1 (b) Calcular el trabajo realizado para elevar una masa de 5.0 kg a 100 m de la superficie de (a) la Tierra (g = 9.81 m s^{-2}) y (b) Marte (g = 3.73 m s^{-2}).

2.2 (a) Calcular el trabajo necesario para que una persona de 65 kg escale hasta 4.0 m de la superficie de la Tierra.

2.2 (b) Calcular el trabajo necesario para que un pájaro de 120 g vuele hasta una altura de 50 m desde la superficie de la Tierra.

2.3 (a) Se realiza una reacción en un recipiente que presenta una sección transversal de 100 cm^2 de área. Como resultado de la reacción, se desplaza un émbolo 10 cm contra una presión externa de 1.0 atm. Calcular el trabajo realizado por el sistema.

2.3 (b) Se realiza una reacción en un recipiente que presenta una sección transversal de 50.0 cm^2 de área. Como resultado de la reacción, se desplaza un émbolo 15 cm contra una presión externa de 121 kPa. Calcular el trabajo realizado por el sistema.

2.4 (a) Una muestra de 1.00 mol de Ar se expande isotérmicamente a 0°C desde 22.4 L a 44.8 L (a) reversiblemente, (b) contra una presión externa igual a la presión final del gas y (c) libremente (contra una presión externa nula). Calcular q, w, ΔU y ΔH para los tres procesos.

2.4 (b) Una muestra de 2.00 moles de He se expande isotérmicamente a 22°C desde 22.8 L a 31.7 L (a) reversiblemente, (b) contra una presión externa igual a la presión final del gas y (c) libremente (contra una presión externa nula). Calcular q, w, ΔU y ΔH para los tres procesos.

2.5 (a) Una muestra de 1.00 mol de un gas ideal monoatómico, para el que $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$, que está inicialmente a p_1 = 1.00 atm y T_1 = 300 K, se calienta reversiblemente a volumen constante hasta 400 K. Calcular la presión final, ΔU, q y w.

2.5 (b) Una muestra de 2.00 moles de un gas ideal, para el que $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$, que está inicialmente a p_1 = 111 kPa y T_1 = 277 K, se calienta reversiblemente a volumen constante hasta 356 K. Calcular la presión final, ΔU, q y w.

2.6 (a) Una muestra de 4.50 g de metano gas ocupa 12.7 L a 310 K. (a) Calcular el trabajo realizado cuando el gas se expande isotérmicamente contra una presión externa de 200 Torr hasta que su volumen haya aumentado 3.3 L (b) Calcular el trabajo que podría realizarse si la expansión se hubiese hecho reversiblemente.

2.6 (b) Una muestra de 6.56 g de argón ocupa 18.5 L a 305 K. (a) Calcular el trabajo realizado cuando el gas se expande isotérmicamente contra una presión externa de 7.7 kPa hasta que su volumen haya aumentado 2.5 L (b) Calcular el trabajo que podría realizarse si la expansión se hubiese hecho reversiblemente.

2.7 (a) En una compresión isotérmica reversible de 52.0 mmol de un gas ideal a 260 K, el volumen del gas se reduce hasta un tercio de su valor inicial. Calcular w en este proceso.

2.7 (b) En una compresión isotérmica reversible de 1.77 mmol de un gas ideal a 273 K, el volumen del gas se reduce hasta 0.224 de su valor inicial. Calcular w en este proceso.

2.8 (a) Se condensa isotérmica y reversiblemente una muestra de 1.00 mol de H_2O (g) a agua líquida a 100°C. La entalpía de vaporización estándar del agua a 100°C es 40.656 kJ mol^{-1}. Deducir w, q, ΔU y ΔH para este proceso.

2.8 (b) Se condensa isotérmica y reversiblemente una muestra de 2.00 moles de CH_3OH (g) a agua líquida a 64°C. La entalpía de vaporización estándar del agua a 64°C es 35.3 kJ mol^{-1}. Deducir w, q, ΔU y ΔH para este proceso.

2.9 (a) Se deja caer una tira de magnesio de 15 g de masa en un vaso que contiene ácido clorhídrico diluido. Calcular el trabajo realizado por el sistema como resultado de la reacción. La presión atmosférica es 1.0 atm y la temperatura 25°C.

2.9 (b) Se deja caer un trozo de zinc de 5.0 g de masa en un vaso que contiene ácido clorhídrico diluido. Calcular el trabajo realizado por el sistema como resultado de la reacción. La presión atmosférica es 1.1 atm y la temperatura 23°C.

2.10 (a) Calcular el calor necesario para fundir 750 kg de sodio metal a 371 K.

2.10 (b) Calcular el calor necesario para fundir 500 kg de potasio metal a 336 K. La entalpía de fusión del potasio es 2.40 kJ mol^{-1}.

2.11 (a) Se ha visto que el valor de $C_{p,m}$ para una muestra de un gas ideal varía con la temperatura de acuerdo con la expresión $C_{p,m}$ /(J K^{-1}) = 20.17 + 0.3665 (T/K). Calcular q, w, ΔU y ΔH para 1.00 mol cuando se incrementa la temperatura de 1.00 mol de gas desde 25°C hasta 200°C, (a) a presión constante, (b) a volumen constante.

2.11 (b) Se ha visto que el valor de la capacidad calorífica a presión constante para una muestra de un gas ideal varía con la temperatura de acuerdo con la expresión $C_{p,m}$/(J K^{-1}) = 20.17 + 0.4001 (T/K). Calcular q, w, ΔU y ΔH para 1.00 mol cuando se incrementa la temperatura de 1.00 mol de gas desde 0°C hasta 100°C, (a) a presión constante, (b) a volumen constante.

2.12 (a) Calcular la temperatura final de una muestra de argón de 12.0 g que se expande reversible y adiabáticamente a 273.15 K desde 1.0 L hasta 3.0 L.

2.12 (b) Calcular la temperatura final de una muestra de dióxido de carbono de 16.0 g que se expande reversible y adiabáticamente a 298.15 K desde 500 mL hasta 2.00 L.

2.13 (a) Se deja expandir reversible y adiabáticamente una muestra de dióxido de carbono de 2.45 g a 27.0°C desde 500 mL hasta 3.00 L. ¿Cuál es el trabajo realizado por el gas?

2.13 (b) Se deja expandir reversible y adiabáticamente una muestra de nitrógeno de 3.12 g a 23.0°C desde 400 mL hasta 2.00 L. ¿Cuál es el trabajo realizado por el gas?

2.14 (a) Calcular la presión final de una muestra de dióxido de carbono que se expande reversible y adiabáticamente desde 57.4 kPa y 1.0 L hasta un volumen final de 2.0 L. Considerar γ = 1.4.

2.14 (b) Calcular la presión final de una muestra de vapor de agua que se expande reversible y adiabáticamente desde 87.3 Torr y 500 mL hasta un volumen final de 3.0 L. Considerar $\gamma = 1.3$.

2.15 (a) Calcular la presión final de una muestra de dióxido de carbono de 2.4 g de masa que se expande reversible y adiabáticamente desde una temperatura inicial a 278 K y un volumen de 1.0 L hasta un volumen final de 2.0 L. Considerar $\gamma = 1.4$.

2.15 (b) Calcular la presión final de una muestra de vapor de agua de 1.4 g de masa que se expande reversible y adiabáticamente desde una temperatura inicial a 300 K y un volumen de 1.0 L hasta un volumen final de 3.0 L. Considerar $\gamma = 1.3$.

2.16 (a) Calcular la entalpía de formación estándar del butano a 25°C a partir de su entalpía de combustión estándar.

2.16 (b) Calcular la entalpía de formación estándar del hexano a 25°C a partir de su entalpía de combustión estándar.

2.17 (a) Cuando se suministran 229 J de energía a presión constante en forma de calor a 3.0 moles de Ar (g), la temperatura de la muestra se incrementa en 2.55 K. Calcular las capacidades caloríficas molares a volumen y presión constantes del gas.

2.17 (b) Cuando se suministran 178 J de energía a presión constante en forma de calor a 1.9 moles de un gas, la temperatura de la muestra se incrementa en 1.78 K. Calcular las capacidades caloríficas molares a volumen y presión constantes del gas.

2.18 (a) Una muestra de 25 g de un líquido se enfría desde 290 K a 275 K a presión constante extrayendo 1.2 kJ de energía en forma de calor. Calcular q y ΔH y estimar la capacidad calorífica de la muestra.

2.18 (b) Una muestra de 30.5 g de un líquido se enfría desde 288 K a 275 K a presión constante extrayendo 2.3 kJ de energía en forma de calor. Calcular q y ΔH y estimar la capacidad calorífica de la muestra.

2.19 (a) Cuando se calientan 3.0 moles de O_2 a una presión constante de 3.25 atm, su temperatura se incrementa desde 260 K a 285 K. Sabiendo que la capacidad calorífica molar a presión constante del O_2 es 29.4 J K^{-1} mol^{-1}, calcular q, ΔH y ΔU.

2.19 (b) Cuando se calientan 2.0 moles de CO_2 a una presión constante de 1.25 atm, su temperatura se incrementa desde 250 K a 277 K. Sabiendo que la capacidad calorífica molar a presión constante del CO_2 es 37.11 J K^{-1} mol^{-1}, calcular q, ΔH y ΔU.

2.20 (a) Una muestra de 4.0 moles de O_2, que inicialmente ocupa un volumen de 20 L a 270 K, experimenta una expansión adiabática contra una presión constante de 600 Torr hasta que el volumen se ha multiplicado por tres. Calcular q, w, ΔT, ΔU y ΔH. (La presión final del gas no es necesariamente 600 Torr.)

2.20 (b) Una muestra de 5.0 moles de CO_2, que inicialmente ocupa un volumen de 15 L a 280 K, experimenta una expansión adiabática contra una presión constante de 78.5 kPa hasta que el volumen se ha multiplicado por cuatro. Calcular q, w, ΔT, ΔU y ΔH. (La presión final del gas no es necesariamente 78.5 kPa.)

2.21 (a) Una muestra de 3.0 moles de un gas ideal a 200 K y 2.00 atm se comprime reversible y adiabáticamente hasta que la temperatura alcanza los 250 K. Sabiendo que su capacidad calorífica molar a volumen constante es 27.5 J K^{-1} mol^{-1}, calcular q, w, ΔU, ΔH y la presión y el volumen finales.

2.21 (b) Una muestra de 2.5 moles de un gas ideal a 220 K y 200 kPa se comprime reversible y adiabáticamente hasta que la temperatura alcanza los 255 K. Sabiendo que su capacidad calorífica molar a volumen constante es 27.6 J K^{-1} mol^{-1}, calcular q, w, ΔU, ΔH y la presión y el volumen finales.

2.22 (a) Una muestra de 1.0 mol de gas ideal con $C_V = 20.8$ J K^{-1} que se encuentra a 3.25 atm y 310 K experimenta una expansión adiabática reversible hasta que su presión disminuye a 2.50 atm. Calcular el volumen y la temperatura finales y el trabajo realizado en el proceso.

2.22 (b) Una muestra de 1.5 moles de gas ideal con $C_{p,m} = 20.8$ J K^{-1} mol^{-1} que se encuentra a 230 kPa y 315 K experimenta una expansión adiabática reversible hasta que su presión disminuye a 170 kPa. Calcular el volumen y la temperatura finales y el trabajo realizado en el proceso.

2.23 (a) Estimar la variación de volumen que se produce cuando se calienta 5.0 K una muestra de mercurio de 1.0 cm^3 de volumen que está a temperatura ambiente.

2.23 (b) Estimar la variación de volumen que se produce cuando se calienta 10.0 K una muestra de hierro de 5.0 cm^3 de volumen que está a temperatura ambiente.

2.24 (a) Consideremos un sistema formado por un cilindro de 10 cm^2 de sección en el que se han introducido 2.0 moles de CO_2 (que se considera gas ideal) a 25°C y 10 atm. Se deja expandir el gas adiabática e irreversiblemente contra una presión constante de 1.0 atm. Calcular q, w, ΔU, ΔH y ΔT cuando el émbolo se ha movido 20 cm.

2.24 (b) Consideremos un sistema formado por un cilindro de 22 cm^2 de sección en el que se han introducido 3.0 moles de O_2 (que se considera gas ideal) a 25°C y 820 kPa Se deja expandir el gas adiabática e irreversiblemente contra una presión constante de 110 kPa. Calcular q, w, ΔU, ΔH y ΔT cuando el émbolo se ha movido 15 cm.

2.25 (a) Una muestra de 65.0 g de xenón se introduce en un recipiente a 2.00 atm y 298 K y se deja expandir adiabáticamente y (a) reversiblemente hasta 1.00 atm, (b) contra una presión constante de 1.00 atm. Calcular la temperatura final alcanzada en cada caso.

2.25 (b) Una muestra de 15.0 g de nitrógeno se introduce en un recipiente a 220 kPa y 200 K y se deja expandir adiabáticamente y (a) reversiblemente hasta 110 kPa, (b) contra una presión constante de 110 kPa. Calcular la temperatura final alcanzada en cada caso.

2.26 (a) Cierto líquido tiene una $\Delta_{vap}H^{\ominus} = 26.0$ kJ mol^{-1}. Calcular q, w, ΔH y ΔU cuando se vaporizan 0.50 moles a 250 K y 750 Torr.

2.26 (b) Cierto líquido tiene una $\Delta_{vap}H^{\ominus} = 32.0$ kJ mol^{-1}. Calcular q, w, ΔH y ΔU cuando se vaporizan 0.75 moles a 260 K y 765 Torr.

2.27 (a) La entalpía de formación estándar del etilbenceno es −12.5 kJ mol^{-1}. Calcular su entalpía de combustión estándar.

2.27 (b) La entalpía de formación estándar del fenol es −165.0 kJ mol^{-1}. Calcular su entalpía de combustión estándar.

2.28 (a) Calcular la entalpía estándar de la reacción de hidrogenación del 1-hexeno a 1-hexano sabiendo que la entalpía de combustión estándar del 1-hexeno es −4003 kJ mol^{-1}.

2.28 (b) Calcular la entalpía estándar de la reacción de hidrogenación del 1-buteno a butano sabiendo que la entalpía de combustión estándar del 1-buteno es −2717 kJ mol^{-1}.

2.29 (a) La entalpía de combustión estándar del ciclopropano es −2091 kJ mol^{-1} a 25°C. Calcular la entalpía de formación del ciclopropano con esta información y las entalpías de formación del CO_2 (g) y H_2O (g). Calcular la entalpía de isomerización del ciclopropano a propeno sabiendo que la entalpía de formación del propeno es +20.42 kJ mol^{-1}.

2.29 (b) A partir de los siguientes datos, calcular la $\Delta_f H^\ominus$ del diborano, B_2H_6 (g) a 298 K:

(1) B_2H_6 (g) + 3 O_2 (g) ⟶ B_2O_3 (s) + 3 H_2O (g) $\quad \Delta_r H^\ominus = -1941$ kJ mol^{-1}

(2) 2 B (s) + $\frac{3}{2}O_2$ (g) ⟶ B_2O_3 (s) $\quad \Delta_r H^\ominus = -2368$ kJ mol^{-1}

(3) H_2 (g) + $\frac{1}{2}O_2$ (g) ⟶ H_2O (g) $\quad \Delta_r H^\ominus = -241.8$ kJ mol^{-1}

2.30 (a) Calcular la energía interna de formación estándar del acetato de metilo líquido, sabiendo que su entalpía de formación estándar es −442 kJ mol^{-1}.

2.30 (b) Calcular la energía interna de formación estándar de la urea, sabiendo que su entalpía de formación estándar es −333.51 kJ mol^{-1}.

2.31 (a) La temperatura de una bomba calorimétrica se incrementó 1.617 K al hacer circular durante 27.0 s una corriente de 3.20 A mediante una fuente de 12.0 V. Calcular la constante del calorímetro.

2.31 (b) La temperatura de una bomba calorimétrica se incrementó 1.712 K al hacer circular durante 22.5 s una corriente de 2.86 A mediante una fuente de 12.0 V. Calcular la constante del calorímetro.

2.32 (a) Al quemar 120 mg de naftaleno, $C_{10}H_8$ (s), en una bomba calorimétrica, la temperatura se incrementó 3.05 K. Calcular la constante del calorímetro. ¿Qué incremento de temperatura se producirá al quemar en el calorímetro en las mismas condiciones 100 mg de fenol, C_6H_5OH (s)?

2.32 (b) Al quemar 2.25 mg de antraceno $C_{14}H_{10}$ (s) en una bomba calorimétrica, la temperatura se incrementó 1.35 K. Calcular la constante del calorímetro. ¿Qué incremento de temperatura se producirá al quemar en el calorímetro en las mismas condiciones 135 mg de fenol, C_6H_5OH (s)?

2.33 (a) Al quemar 0.3212 g de glucosa en una bomba calorimétrica, cuya constante era 641 JK^{-1}, la temperatura se incrementó 7.739 K. Calcular (a) la entalpía de combustión molar estándar, (b) la energía interna de combustión estándar y (c) la entalpía de formación estándar de la glucosa.

2.33 (b) Al quemar 0.2715 g de glucosa en una bomba calorimétrica, cuya constante era 437 JK^{-1}, la temperatura se incrementó 9.69 K. Calcular (a) la entalpía de combustión molar estándar, (b) la energía interna de combustión estándar y (c) la entalpía de formación estándar de la glucosa.

2.34 (a) Calcular la entalpía de disolución estándar del AgCl (s) en agua a partir de las entalpías de formación del sólido y de los iones en disolución (aq).

2.34 (b) Calcular la entalpía de disolución estándar del AgBr (s) en agua a partir de las entalpías de formación del sólido y de los iones en disolución (aq).

2.35 (a) La entalpía de descomposición estándar del complejo amarillo H_3NSO_2 en NH_3 y SO_2 es +40 kJ mol^{-1}. Calcular la entalpía de formación estándar de H_3NSO_2.

2.35 (b) Sabiendo que la entalpía de combustión estándar del grafito es −393.51 kJ mol^{-1} y la del diamante es −395.41 kJ mol^{-1}, calcular la entalpía de la transición grafito ⟶ diamante.

2.36 (a) La masa de un azucarillo típico (sacarosa) es de 1.5 g. Calcular la energía liberada en forma de calor cuando se quema un azucarillo en aire. ¿A que altura podría escalar una persona de 65 kg si se considera que el 25 % de la energía proporcionada por el azucarillo es aprovechable como trabajo?

2.36 (b) La masa de una típica pastilla de glucosa es 2.5 g. Calcular la energía liberada en forma de calor cuando se quema una pastilla en aire. ¿A qué altura podría escalar una persona de 65 kg si se considera que el 25 % de la energía proporcionada por la pastilla es aprovechable como trabajo?

2.37 (a) La entalpía de combustión estándar del gas propano es −2220 kJ mol^{-1} y la entalpía de vaporización estándar del propano líquido es +15 kJ mol^{-1}. Calcular (a) la entalpía estándar y (b) la energía interna de combustión estándar del propano líquido.

2.37 (b) La entalpía de combustión estándar del gas butano es −2878 kJ mol^{-1} y la entalpía de vaporización estándar del butano líquido es +21.0 kJ mol^{-1}. Calcular (a) la entalpía estándar y (b) la energía interna de combustión estándar del propano líquido.

2.38 (a) Expresar las siguientes reacciones en la forma $0 = \sum_J \nu_J J$. Identificar los coeficientes estequiométricos y clasificar las reacciones como exotérmicas o endotérmicas.

(a) CH_4 (g) + 2 O_2 (g) ⟶ CO_2 (g) + 2 H_2O (l) $\quad \Delta_r H^\ominus = -890$ kJ mol^{-1}

(b) 2 C (s) + H_2 (g) ⟶ C_2H_2 (g) $\quad \Delta_r H^\ominus = +227$ kJ mol^{-1}

(c) NaCl (s) ⟶ NaCl (aq) $\quad \Delta_r H^\ominus = +3.9$ kJ mol^{-1}

2.38 (b) Expresar las siguientes reacciones en la forma $0 = \sum_J \nu_J J$. Identificar los coeficientes estequiométricos y clasificar las reacciones como exotérmicas o endotérmicas.

(a) C (s, diamante) ⟶ C (s, grafito) $\quad \Delta_r H^\ominus = -1.9$ kJ mol^{-1}

(b) Fe_3O_4 (s) + CO (g) ⟶ 3 FeO (s) + CO_2 (g) $\quad \Delta_r H^\ominus = +35.9$ kJ mol^{-1}

(c) 3 FeO (s) + CO_2 (g) ⟶ Fe_3O_4 (s) + CO (g) $\quad \Delta_r H^\ominus = -35.9$ kJ mol^{-1}

2.39 (a) Utilizar las entalpías de formación estándar para calcular las entalpías estándar de las siguientes reacciones:

(a) 2 NO_2 (g) ⟶ N_2O_4 (g)

(b) NH_3 (g) + HCl (g) ⟶ NH_4Cl (s)

2.39 (b) Utilizar las entalpías de formación estándar para calcular las entalpías estándar de las siguientes reacciones:

(a) Ciclopropano (g) ⟶ propeno (g)

(b) HCl (aq) + NaOH (aq) ⟶ NaCl (aq) + H_2O (l)

2.40 (a) Conocidas las reacciones (1) y (2) dadas a continuación, determinar (a) $\Delta_r H^\ominus$ y $\Delta_r U^\ominus$ para la reacción (3), (b) $\Delta_f H^\ominus$ para HCl (g) y H_2O (g), todos a 298 K. Suponer que todos los gases son ideales.

(1) H_2 (g) + Cl_2 (g) ⟶ 2 HCl (g) $\quad \Delta_r H^\ominus = -184.62$ kJ mol^{-1}

(2) 2 H_2 (g) + O_2 (g) ⟶ 2 H_2O (g) $\quad \Delta_r H^\ominus = -483.64$ kJ mol^{-1}

(3) 4 HCl (g) + O_2 (g) ⟶ Cl_2 (g) + 2 H_2O (g)

2.40 (b) Conocidas las reacciones (1) y (2) dadas a continuación, determinar (a) $\Delta_r H^\ominus$ y $\Delta_r U^\ominus$ para la reacción (3), (b) $\Delta_f H^\ominus$ para HI (g) y H_2O (g), todos a 298 K. Suponer que todos los gases son ideales.

(1) H_2 (g) + I_2 (s) ⟶ 2 HI (g) $\quad \Delta_r H^\ominus = +52.96$ kJ mol^{-1}

(2) 2 H_2 (g) + O_2 (g) ⟶ 2 H_2O (g) $\quad \Delta_r H^\ominus = -483.64$ kJ mol^{-1}

(3) 4 HI (g) + O_2 (g) ⟶ I_2 (s) + 2 H_2O (g)

2.41 (a) Calcular la $\Delta_r H^\ominus$ de la reacción C_2H_5OH (l) + 3 O_2 (g) $\rightarrow$ 2 CO_2 (g) + 3 H_2O (g), $\Delta_r U^\ominus$ = −1373 kJ mol^{-1} a 298 K.

2.41 (b) Calcular la $\Delta_r H^\ominus$ de la reacción 2 C_6H_5COOH (s) + 13 O_2 (g) $\rightarrow$ 12 CO_2 (g) + 6 H_2O (g), $\Delta_r U^\ominus$ = −772.7 kJ mol^{-1} a 298 K.

2.42 (a) Calcular las entalpías de formación estándar de (a) $KClO_3$ (s) a partir de la entalpía de formación del KCl, (b) $NaHCO_3$ (s) a partir de las entalpías de formación de CO_2 y NaOH, juntamente con la siguiente información:

2 $KClO_3$ (s) $\longrightarrow$ 2 KCl (s) + 3 O_2 (g) $\quad \Delta_r H^\ominus$ = −89.4 kJ mol^{-1}
NaOH (s) + CO_2 (g) $\longrightarrow$ $NaCO_3$ (s) $\quad \Delta_r H^\ominus$ = −127.5 kJ mol^{-1}

2.42 (b) Calcular la entalpía de formación estándar del NOCl (g) a partir de la entalpía de formación del NO dada en la Tabla 2.5, utilizando la siguiente información:

2 NOCl (g) $\longrightarrow$ 2 NO (s) + 3 Cl_2 (g) $\quad \Delta_r H^\ominus$ = +75.5 kJ mol^{-1}

2.43 (a) Utilizar la información recogida en la Tabla 2.5 para predecir la entalpía de reacción estándar de proceso 2 NO_2 (g) $\longrightarrow$ N_2O_4 (g) a 100°C, a partir de su valor a 25°C.

2.43 (b) Utilizar la información recogida en la Tabla 2.5 para predecir la entalpía de reacción estándar de proceso 2 H_2 (g) + O_2 (g) $\rightarrow$ 2 H_2O (l) a 100°C, a partir de su valor a 25°C.

2.44 (a) A partir de los datos de la Tabla 2.5 calcular $\Delta_r H^\ominus$ y $\Delta_r U^\ominus$ a (a) 298 K, (b) 378 K de la reacción C (grafito) + H_2O (g) $\rightarrow$ CO (g) + H_2 (g). Considerar que todas las capacidades caloríficas son constantes en el intervalo de temperatura de trabajo.

2.44 (b) Calcular $\Delta_r H^\ominus$ y $\Delta_r U^\ominus$ a 298 K y $\Delta_r H^\ominus$ a 348 K de la reacción de hidrogenación del etino (acetileno) a partir de los datos de entalpía de combustión y capacidades caloríficas de la Tablas 2.5 y 2.6. Considerar que todas las capacidades caloríficas son constantes en el intervalo de temperatura de trabajo.

2.45 (a) Plantear un ciclo termodinámico para calcular la entalpía de hidratación de los iones Mg^{2+} utilizando los siguientes datos: entalpía de sublimación del Mg (s), +167.2 kJ mol^{-1}; entalpías de la primera y segunda ionización del Mg (g), 7.646 eV y 15.035 eV; entalpía de disociación del Cl_2 (g), +241.6 kJ mol^{-1}; entalpía de ganancia de electrones del Cl (g), −3.78 eV; entalpía de disolución del $MgCl_2$ (s), −150.5 kJ mol^{-1}; entalpía de hidratación del Cl^- (g), −383.7 kJ mol^{-1}.

2.45 (b) Plantear un ciclo termodinámico para calcular la entalpía de hidratación de los iones Ca^{2+} utilizando los siguientes datos: entalpía de sublimación del Ca (s), +178.2 kJ mol^{-1}; entalpías de la primera y segunda ionización del Ca (g), 589.7 kJ mol^{-1} y 1145 kJ mol^{-1}; entalpía de vaporización del bromo, +30.91 kJ mol^{-1}; entalpía de disociación del Br_2 (g), +192.9 kJ mol^{-1}; entalpía de ganancia de electrones del Br(g), −331.0 kJ mol^{-1}; entalpía de disolución del $CaBr_2$ (s), −103.1 kJ mol^{-1}; entalpía de hidratación del Br^- (g), −337 kJ mol^{-1}.

2.46 (a) Utilizar los grupos termoquímicos de la Tabla 2.7 para estimar la entalpía de formación estándar en fase gas de (a) ciclohexano, (b) 2,4-dimetilhexano.

2.46 (b) Utilizar los grupos termoquímicos de la Tabla 2.7 para estimar la entalpía de formación estándar en fase gas de (a) 2,2,4-trimetilpentano, (b) 2,2-dimetilpropano.

Problemas

Si no se indica lo contrario, suponer que todos los gases son ideales. Téngase en cuenta que 1 atm = 1.01325 bar. Si no se indica lo contrario, los datos termoquímicos se dan a 298.15 K.

Problemas numéricos

2.1 Calcular el calor que se necesitará para elevar la temperatura del aire de una casa de 20°C a 25°C. Suponer que la casa contiene 600 m^3 de aire que se tratará como un gas ideal diatómico. La densidad del aire es 1.21 kg m^{-3} a 20°C. Calcular ΔU y ΔH en el proceso de calefacción del aire.

2.2 Un humano medio produce alrededor de 10 MJ de calor cada día como resultado de su actividad metabólica. Si un cuerpo humano fuera un sistema aislado de 65 kg de masa con la capacidad calorífica del agua, ¿qué incremento de temperatura experimentaría el cuerpo?. En realidad, los cuerpos humanos son sistemas abiertos y el mecanismo de la emisión de calor es la evaporación de agua. ¿Qué masa de agua debe evaporarse cada día para que se mantenga constante la temperatura del cuerpo?

2.3 Consideremos un gas ideal contenido en un cilindro separado en dos compartimentos A y B por un émbolo adiabático sin rozamiento; el Compartimento B está en contacto con un baño de agua que lo mantiene a temperatura constante. Inicialmente $T_A = T_B$ = 300 K, $V_A = V_B$ = 2.00 L y $n_A = n_B$ = 2.00 moles. Se suministra calor al Compartimento A produciéndose un desplazamiento reversible del émbolo hacia la derecha hasta que el volumen final del Compartimento B es 1.00 L. Calcular (a) el trabajo realizado por el gas en el Compartimento A, (b) ΔU del gas en el Compartimento B, (c) q para el gas en B, (d) ΔU del gas en A y (e) q para el gas en A. Suponer que $C_{V,m}$ = 20.0 J K^{-1} mol^{-1}.

2.4 Una muestra de 1 mol de un gas ideal monoatómico (para el que $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$) se somete al ciclo descrito en la Fig. 2.20. (a) Determinar la temperatura en 1, 2 y 3. (b) Calcular q, w, ΔU y ΔH para cada etapa y para el ciclo completo. Si no se puede obtener un resultado numérico a partir de la información dada, escribir la respuesta como +, −, 0 o ?.

2.5 Un bloque de 5.0 g de dióxido de carbono sólido se deja evaporar en un recipiente de 100 cm^3 de volumen mantenido a 25°C. Calcular el trabajo realizado cuando el sistema se expande (a) isotérmicamente contra una presión de 1.0 atm y (b) isotérmica y reversiblemente hasta el mismo volumen que en (a).

2.6 Se calienta una muestra de 1.0 mol de $CaCO_3$ (s) hasta 800°C, temperatura a la que se descompone. El calentamiento se realiza en un cilindro que está dotado de un émbolo inicialmente apoyado sobre el sóli-

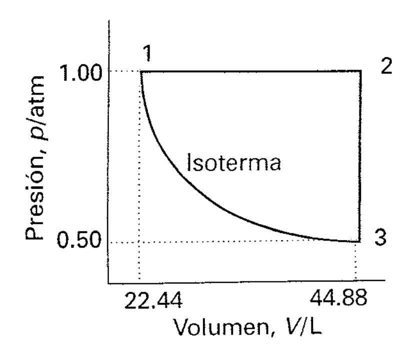


Fig. 2.20

do. Calcular el trabajo realizado en la descomposición completa de la muestra a 1 atm. ¿Qué trabajo se habría realizado si en lugar de tener un émbolo el cilindro hubiese estado abierto a la atmósfera?

2.7 Un nuevo fluorocarbono de masa molar 102 g mol^{-1} se introduce en un recipiente calentado eléctricamente. A una presión de 650 Torr el líquido hervía a 78°C. Después de haber alcanzado el punto de ebullición, se observó que la circulación durante 650 s de una corriente de 0.232 A suministrada por una fuente de 12.0 V, producía la evaporación de 1.871 g de la muestra. Calcular la entalpía (molar) y la energía interna de vaporización.

2.8 Se enfría un objeto mediante la evaporación de metano líquido en su punto de ebullición normal (112 K). ¿Qué volumen de gas se necesita formar a partir del líquido, a la presión de 1.00 atm, para extraer del objeto 32.5 kJ de energía en forma de calor?

2.9 La capacidad calorífica molar del etano puede caracterizarse, en el intervalo de temperaturas 298 K a 400 K, mediante la expresión empírica $C_{p,m}/(\text{J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}) = 14.73 + 0.1272\,(T/\text{K})$. Las expresiones correspondientes al C (s) y H_2 (g) se proporcionan en la Tabla 2.2. Calcular la entalpía de formación estándar del etano a 350 K a partir de su valor a 298 K.

2.10 Se introduce una muestra de azúcar de 0.727 g D-ribosa ($C_5H_{10}O_5$) en un calorímetro y se quema en presencia de oxígeno en exceso. A consecuencia de la ignición la temperatura se incrementa 0.910 K. En un experimento diferente realizado posteriormente en el mismo calorímetro, la combustión de 0.825 g de ácido benzoico, cuya energía interna de combustión es −3251 kJ mol^{-1}, provoca un incremento de 1.940 K. Calcular la energía interna de combustión de la D-ribosa y su entalpía de formación.

2.11 Se midió en un calorímetro la entalpía de formación estándar del metaloceno bis-(benceno)cromo y se encontró que para la reacción $Cr(C_6H_6)_2$ (s) → Cr (s) + 2 C_6H_6 (g), la $\Delta_r U^\ominus$ (583 K) = +8.0 kJ mol^{-1}. Hallar la correspondiente entalpía de reacción y estimar la entalpía de formación estándar que tendrá el compuesto a 583 K. La capacidad calorífica molar a presión constante del benceno líquido es 140 J K^{-1} mol^{-1} y 28 J K^{-1} mol^{-1} en estado gas.

2.12 La entalpía de combustión estándar de la sacarosa es −5645 kJ mol^{-1}. ¿Cuál es la mejora en el aprovechamiento energético (expresado en kilojoules por mol de energía cedida en forma de calor) de una oxidación aeróbica completa con relación a una hidrólisis anaeróbica de sacarosa a ácido láctico?

Problemas teóricos

2.13 Teniendo en cuenta la información mostrada en la Fig. 2.21, y suponiendo que el gas se comporta como un gas ideal, calcular: (a) la cantidad de moléculas de gas (expresada en moles) existentes en el sistema y su volumen en los estados B y C, (b) el trabajo realizado sobre el gas en los caminos ACB y ADB, (c) el trabajo realizado sobre el gas a lo largo de la isoterma AB, (d) q y ΔU para cada uno de los tres caminos. Tomar $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$ y $T = 313$ K.

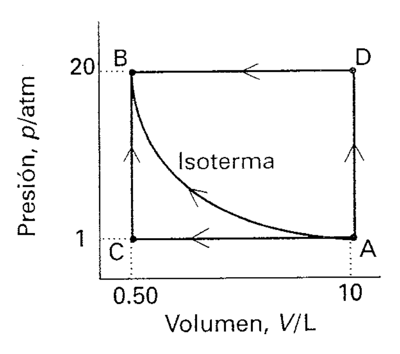


Fig. 2.21

2.14 Cuando un sistema se desplaza desde el estado A al estado B a través del camino ACB de la Fig. 2.22, el sistema absorbe 80 J en forma de calor y realiza 30 J de trabajo. (a) ¿Qué cantidad de calor absorbe el sistema a lo largo del camino ADB si realiza 10 J de trabajo? (b) Cuando el sistema vuelve del estado B al A por del camino curvo, el trabajo realizado sobre el sistema es 20 J. En este proceso, ¿el sistema absorbe o cede calor? Y ¿cuánto? (c) Si $U_D - U_A = +40$ J, hallar el calor absorbido en los procesos AD y DB.

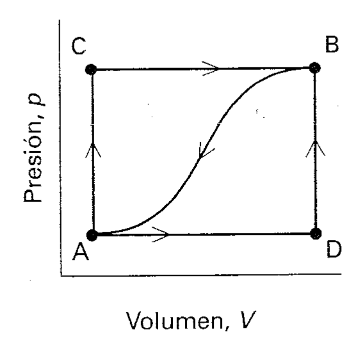


Fig. 2.22

2.15 Demostrar que el valor de ΔH para una expansión adiabática de un gas ideal se puede calcular por integración de $dH = V\,dp$ y evaluar la integral para una expansión adiabática reversible.

2.16 Expresar el trabajo realizado en una expansión isotérmica reversible de un gas de van der Waals en función de las variables reducidas y encontrar una definición de trabajo reducido que haga la expresión global independiente de la naturaleza del gas. Calcular el trabajo de una expansión isotérmica reversible a lo largo de la isoterma crítica desde V_c a xV_c.

Problemas adicionales propuestos por Carmen Giunta y Charles Trapp

2.17 Desde su descubrimiento en 1985, los fulerenos han recibido la atención de muchos investigadores en química. Kolesov *et al.* han presentado recientemente los valores de las entalpías de combustión y de formación estándar del C_{60} sólido cristalino, basadas en medidas calorimétricas [V.P. Kolesov, S.M. Pimenova, V.K. Pavlovich, N.B. Tamm y A.A. Kurskaya, *J. Chem. Thermodynamics* **28**, 1121 (1996)]. En uno de sus ensayos, hallaron que la energía interna específica de combustión estándar era -36.0334 kJ g^{-1} a 298.15 K. Calcular $\Delta_c H^\ominus$ y $\Delta_f H^\ominus$ del C_{60}.

2.18 En un estudio termodinámico del $DyCl_3$ [E.H.P. Cordfunke, A.S. Booji y M. Yu Furkaliouk, *J. Chem. Thermodynamics*, **28**, 1387 (1996)] se determinó su entalpía de formación estándar a partir de la siguiente información

(1) $DyCl_3$ (s) $\longrightarrow$ $DyCl_3$ (aq, en 4.0 M HCl)
 $\Delta_r H^\ominus = -180.06$ kJ mol^{-1}

(2) Dy (s) + 3 HCl (aq 4.0 M) $\longrightarrow$ $DyCl_3$ (aq, en 4.0 M HCl) + $\frac{3}{2}H_2$ (g)
 $\Delta_r H^\ominus = -699.43$ kJ mol^{-1}

(3) $\frac{1}{2}H_2$ (g) + $\frac{1}{2}Cl_2$ (g) $\longrightarrow$ HCl (aq, 4.0 M)
 $\Delta_r H^\ominus = -158.31$ kJ mol^{-1}

Determinar $\Delta_f H^\ominus$ ($DyCl_3$, s) a partir de esos datos.

2.19 Seakins *et al.* [P.W. Seakins, M.J. Pilling, J.T. Niiranen, D. Gutman y L.N. Krasnoperov, *J. Phys. Chem.* **96**, 9847 (1992)] dan $\Delta_f H^\ominus$ para una serie de radicales alquílicos en fase gas -información que es aplicable a estudios de pirólisis y reacciones de oxidación de hidrocarburos. Esta información se puede combinar con datos termodinámicos sobre alquenos para calcular la entalpía de reacción de posibles fragmentaciones de radicales alquílicos largos en radicales cortos y alquenos. Utilizar el siguiente conjunto de datos para calcular las entalpías de reacción estándar de tres posibles destinos del radical *ter*-butilo: (a) *ter*-$C_4H_9 \rightarrow$ *sec*-C_4H_9, (b) *ter*-$C_4H_9 \rightarrow C_3H_6 + CH_3$, (c) *ter*-$C_4H_9 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_5$.

Especies:	C_2H_5	*sec*-C_4H_9	*ter*-C_4H_9
$\Delta_f H^\ominus$ /(kJ mol^{-1})	+121.0	+67.5	+51.3

2.20 Los radicales alquílicos son importantes intermedios en la combustión y en la química atmosférica de los hidrocarburos. N. Cohen ha publicado tablas de grupos termoquímicos de radicales alquílicos en fase gas. [N. Cohen, *J. Phys. Chem.*, **96**, 9052 (1992)]. Propone el cálculo de entalpías de formación a partir de las siguientes energías de disociación ($\Delta U^\ominus$) de enlaces C–H: primario (–(H)C(H)–H), 420.5 kJ mol^{-1}; secundario (–(C)C(H)–H), 410.5 kJ mol^{-1}; terciario (–(C)C(C)–H), 398.3 kJ mol^{-1}. Estimar $\Delta_f H^\ominus$ de (a) C_2H_5, (b) *sec*-C_4H_9 y (c) *ter*-C_4H_9. [$\Delta_f H^\ominus$ (2-metilpropano, g) = -134.2 kJ mol^{-1}.]

2.21 El sileno (SiH_2) es el intermedio clave en la descomposición térmica de hidruros de silicio como el silano (SiH_4) y el disilano (Si_2H_6). Moffat *et al.* [H.K. Moffat, K.F. Jensen y R.W. Carr, *J. Phys. Chem.*, **95**, 145 (1991)] han publicado $\Delta_f H^\ominus$ (SiH_2) = +274 kJ mol^{-1}. Si $\Delta_f H^\ominus$ (SiH_4) = +34.3 kJ mol^{-1} y $\Delta_f H^\ominus$ (Si_2H_6) = +80.3 kJ mol^{-1} [CRC *Handbook* (1995)], calcular las entalpías estándar de las siguientes reacciones:

(a) SiH_4 (g) $\longrightarrow$ SiH_2 (g) + H_2 (g)

(b) Si_2H_6 (g) $\longrightarrow$ SiH_2 (g) + SiH_4 (g)

2.22 La silanona (SiH_2O) y el silanol (SiH_3OH) son especies que parecen ser importantes en la oxidación del silano (SiH_4). Estas especies son mucho más difíciles de manipular que los compuestos carbonados homólogos. Darling y Schlegel [C.L. Darling y H.B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **97**, 8207 (1993)] han publicado los siguientes valores (en unidades de calorías) obtenidos mediante cálculos computacionales: $\Delta_f H^\ominus$ (SiH_2O) = -98.3 kJ mol^{-1} y $\Delta_f H^\ominus$ (SiH_3OH) = -282 kJ mol^{-1}. Calcular las entalpías estándar de las siguientes reacciones:

(a) SiH_4 (g) + $\frac{1}{2}O_2$ (g) $\longrightarrow$ SiH_3OH (g)

(b) SiH_4 (g) + O_2 $\longrightarrow$ SiH_2O (g) + H_2O (l)

(c) SiH_3OH (g) $\longrightarrow$ SiH_2O (g) + H_2 (g)

Nótese que $\Delta_f H^\ominus$ (SiH_4, g) = +34.3 kJ mol^{-1} [CRC *Handbook* (1995)].

2.23 Se definen los *procesos politrópicos* como aquellos que cumplen la condición $pV^n = C$, siendo C una constante. En un experimento, se comprime 1.00 mol de "moléculas de aire" desde 1.00 bar hasta 10.0 bar a 25°C mediante dos combinaciones diferentes de procesos politrópicos reversibles: (1) calentando a volumen constante hasta la presión final, seguido de un enfriamiento a presión constante, (2) compresión adiabática hasta el volumen final, seguido de un enfriamiento a volumen constante. (a) Dibujar estos procesos en un diagrama pV e identificar el valor de n para cada una de las etapas en cada proceso. (b) Calcular q, w, ΔU y ΔH para cada una de las etapas y los correspondientes valores globales para ambos procesos. Nótese que el proceso global se puede realizar en una única etapa isotérmica reversible. Suponer que el aire es un gas ideal diatómico con $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$.

2.24 Deducir las siguientes expresiones del trabajo y calor correspondientes a un proceso politrópico reversible que cumple la ecuación general $pV^n = C$.

$$w = \frac{RT_1}{n-1}\left\{\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(n-1)/n} - 1\right\}$$

$$q = \frac{(n-\gamma)\,RT_1}{(n-1)(\gamma-1)}\left\{\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(n-1)/n} - 1\right\}$$

Mostrar que estas ecuaciones se reducen a expresiones conocidas para $n = 0, 1, \gamma$ y ∞.

2.25 A partir de las entalpías de combustión de alcanos de la Tabla 2.5, de metano a octano, comprobar hasta qué punto se cumple la relación $\Delta_c H^\ominus = k\,(M/\text{g mol}^{-1})^n$ y hallar los valores numéricos de k y n. Predecir el valor de $\Delta_c H^\ominus$ para el decano y compararlo con el dato conocido.

2.26 Se comprimió amoniaco en un montaje cilindro-émbolo desde un estado inicial a 30°C y 500 kPa hasta una presión final de 1400 kPa. Durante el proceso se obtuvieron los siguientes datos:

p/kPa	500	653	802	945	1100	1248	1400
V/L	1.25	1.08	0.96	0.84	0.72	0.60	0.50

(a) ¿Se trata de un proceso politrópico? (Ver Problema 2.23 para la definición de proceso politrópico.) Si es así, ¿Cuánto vale n? (b) Calcular el trabajo realizado sobre el amoniaco, (c) ¿Cuál es la temperatura final?

3 El Primer Principio: las herramientas

Funciones de estado y diferenciales exactas

3.1 Funciones de estado

3.2 Variación de la entalpía con la temperatura

3.3 Relación entre C_V y C_p

Ideas clave

Lecturas adicionales

Ejercicios

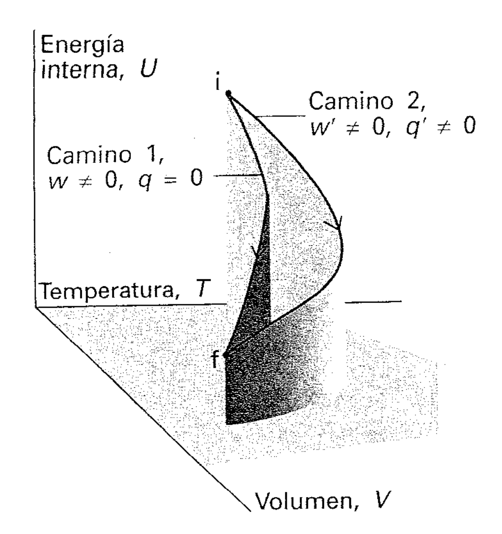
Problemas

En este capítulo se empiezan a vislumbrar las posibilidades de la termodinámica mostrando cómo se establecen relaciones entre diferentes magnitudes de un sistema. El procedimiento que se utiliza está basado en la evidencia experimental de que la energía interna y la entalpía son funciones de estado de forma que, aplicando las consecuencias matemáticas de esta propiedad, se deducen una serie de relaciones entre observables. Se verá que un aspecto muy útil de la termodinámica es la posibilidad de que una magnitud se pueda calcular indirectamente mediante la combinación de un conjunto de medidas de otras magnitudes. Las relaciones que se deducen nos permitirán también estudiar la licuefacción de los gases y establecer una relación cuantitativa entre las capacidades caloríficas a presión y volumen constantes.

En la Sección 2.2 definimos las **funciones de estado** como aquellas propiedades que son independientes de la forma en que se ha preparado la muestra. Tales propiedades (magnitudes) pueden considerarse como funciones de variables, como la presión y la temperatura, que definen el estado del sistema en estudio. La energía interna y la entalpía son dos ejemplos de funciones de estado puesto que dependen del estado actual del sistema y son independientes de su historia previa. Las magnitudes que dependen de cómo se ha alcanzado el estado se conocen como **funciones del camino**. Ejemplos de funciones del camino son el trabajo que se realiza para alcanzar un estado y la energía transferida en forma de calor. No podemos decir que un sistema en un estado concreto posee trabajo o calor. En cada proceso, la energía transferida como trabajo o calor está relacionada con el camino recorrido y no con el estado del propio sistema.

Funciones de estado y diferenciales exactas

Las propiedades matemáticas de las funciones de estado se pueden utilizar para llegar a conclusiones que afectan a las relaciones existentes entre magnitudes físicas y para establecer vínculos que pueden ser totalmente inesperados. La importancia práctica de estos resultados radica en que se pueden combinar medidas de diferentes propiedades para obtener el valor de la propiedad que se quiere conocer.



3.1 Cuando varían el volumen y la temperatura de un sistema, varía la energía interna. Se han representado como Camino 1 y Camino 2 un proceso adiabático y uno no adiabático, respectivamente: tienen diferentes valores de q y w, pero un idéntico valor de ΔU.

3.1 Funciones de estado

Consideremos un sistema que sufre las transformaciones indicadas en la Fig. 3.1. El estado inicial del sistema es i y su energía interna es U_i. El trabajo lo realiza el sistema al expandirse adiabáticamente hasta un estado f. En este estado, el sistema tiene una energía interna U_f y el trabajo realizado por el sistema cuando recorre el Camino 1, desde i hasta f, es w. Puntualicemos el uso del lenguaje: U es una función de estado; w es una función del camino. Consideremos ahora un Camino 2, en el que los estados inicial y final son los mismos, pero la expansión no es adiabática. Las energías internas de ambos estados inicial y final son las mismas que antes (puesto que U es una función de estado). No obstante en el segundo camino entra una energía q' en el sistema en forma de calor y el trabajo realizado w' no es igual a w. El trabajo y el calor dependen del camino. Utilizando la analogía de montañismo introducida en la Sección 2.2, el cambio en altura (función de estado) es independiente del camino, pero la distancia recorrida (función del camino) depende del camino recorrido entre los puntos extremos fijados.

(a) *Diferenciales exactas y no exactas*

Si un sistema recorre un camino (por ejemplo, mediante calefacción), U varía desde U_i hasta U_f, y la variación total es la suma (integral) de todas los cambios infinitesimales que ha sufrido el sistema a lo largo del camino.

$$\Delta U = \int_i^f dU \qquad (1)$$

El valor ΔU depende de los estados inicial y final del sistema y es independiente del camino recorrido entre ellos. Esta independencia del camino de la integral se expresa indicando que dU es una **diferencial exacta.** En general, una diferencial exacta es una cantidad infinitesimal que, cuando se integra, da un resultado que es independiente del camino recorrido entre los estados inicial y final.

Cuando se calienta un sistema, la energía total transferida en forma de calor es la suma de todas las contribuciones individuales realizadas en cada punto del camino:

$$q = \int_{i,\ \text{camino}}^f dq \qquad (2)$$

Obsérvese la diferencia entre esta ecuación y la Ec. 1. En primer lugar, no hemos escrito Δq, puesto que q no es una función de estado y la energía suministrada en forma de calor no puede expresarse como $q_f - q_i$. En segundo lugar, es necesario especificar el camino de integración ya que q depende del camino seleccionado (por ejemplo, un camino adiabático presenta $q = 0$, mientras que un camino no adiabático entre el mismo par de estados presentará $q \neq 0$). Esta dependencia del camino se expresa diciendo que dq es una **diferencial no exacta.** En general, una diferencial no exacta es una cantidad infinitesimal que por integración da un resultado que depende del camino recorrido entre los estados inicial y final. A veces dq se escribe como $đq$ para recalcar que es inexacta.

El trabajo realizado en un sistema para pasar de un estado a otro depende del camino recorrido entre los dos estados especificados: por ejemplo, es distinto si el cambio tiene lugar adiabáticamente o si se produce no adiabáticamente. Se deduce que dw es una diferencial no exacta. A menudo se escribe como $đw$.

Ejemplo 3.1 Cálculo del trabajo, calor y energía interna

Consideremos un gas ideal confinado en un cilindro cerrado por un émbolo. Supongamos un estado inicial T, V_i y un estado final T, V_f. El cambio de estado puede llevarse a cabo de muchas maneras, de las cuales las dos más simples son: Camino 1, una expansión libre contra el vacío (presión externa cero); Camino 2, una expansión isotérmica reversible. Calcular w, q y ΔU para cada proceso.

Método Para iniciar un cálculo termodinámico, a menudo resulta una buena idea retroceder a los principios básicos y buscar una manera de expresar la magnitud que se quiere calcular en función de otras magnitudes más fáciles de evaluar. Puesto que la energía interna de un gas ideal depende sólo de la energía cinética de sus moléculas, es independiente del volumen por lo que, en un proceso isotérmico $\Delta U = 0$. Conocemos también la ecuación general $\Delta U = q + w$. La cuestión que se plantea es cómo relacionar las dos expresiones. En el Capítulo 2 se han deducido las expresiones para el trabajo realizado en un abanico de procesos distintos; aquí deberemos escoger el más apropiado.

Respuesta Puesto que $\Delta U = 0$ en ambos caminos y $\Delta U = q + w$, en los dos casos se debe cumplir que $q = -w$. El trabajo en una expansión libre es cero (Sección 2.3b), por lo que en el Camino 1, $w = 0$ y $q = 0$. Para el Camino 2, el trabajo es el dado por la Ec. 2.13, esto es, $w = -nRT \ln (V_f / V_i)$ y, por tanto, $q = -nRT \ln (V_f / V_i)$.

Autoevaluación 3.1 Calcular los valores de q, w y ΔU en una expansión isotérmica irreversible de un gas ideal contra una presión externa constante no nula.

$[q = p_{ex}\Delta V,\ w = -p_{ex}\Delta V,\ \Delta U = 0]$

(b) Variaciones de energía interna

Iniciaremos el análisis de las consecuencias de que dU sea una diferencial exacta indicando que, para un sistema cerrado de composición constante (el único tipo de sistema que consideraremos en este capítulo), U es función del volumen y de la temperatura.[1] Cuando V varía hasta $V + dV$ a temperatura constante, U varía hasta

$$U' = U + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

El coeficiente $(\partial U/\partial V)_T$, que es la pendiente de la representación de U frente a V a temperatura constante, es la derivada parcial[2] de U respecto a V. Si, por el contrario, T varía hasta $T + dT$ a volumen constante, la energía interna varía hasta

$$U' = U + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

Supongamos ahora que tanto V como T sufren una variación infinitesimal. La nueva energía interna, despreciando los infinitésimos de segundo orden (los proporcionales a $dVdT$), será

$$U' = U + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

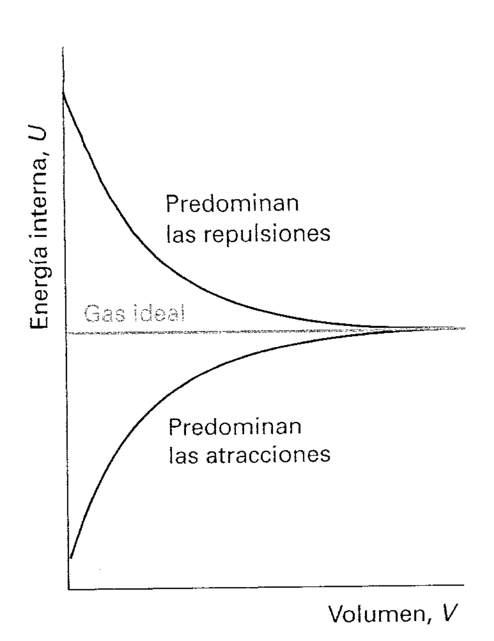
Como resultado de una variación infinitesimal de las condiciones, la energía interna U' difiere de U en una cantidad infinitesimal dU. De esta forma, de la última ecuación se obtiene un importante resultado:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \qquad (3)$$

La interpretación que se da a esta ecuación es que, en un sistema cerrado de composición constante, cualquier variación infinitesimal de energía interna es proporcional a las variaciones infinitesimales de volumen y temperatura, siendo las derivadas parciales los coeficientes de proporcionalidad.

1 Puede considerarse U como una función de V, T y p pero, puesto que existe una ecuación de estado, es posible expresar p en función de V y T, lo que indica que p no es una variable independiente. Podríamos haber escogido p y T o p y V como variables independientes, pero V y T sirven para nuestros propósitos.

2 En *Información adicional 1* se presenta un compendio de derivadas parciales.



3.2 Para un gas ideal, la energía interna es independiente del volumen (a temperatura constante). Si en un gas real dominan las atracciones, la energía interna se incrementa al hacerlo el volumen puesto que la separación media entre las moléculas se incrementa. Si dominan las repulsiones, la energía interna disminuye al expandirse el gas.

En cada caso la derivada parcial es la pendiente de la representación de una magnitud de interés frente a una de las variables de las que depende (recuérdese la Fig. 2.12), manteniendo el resto de variables constante. En muchos casos las pendientes tienen un significado físico sencillo y, cuando esto no ocurre, el tratamiento termodinámico se suele complicar sobremanera. Centrándonos en la energía interna, hemos visto anteriormente en la Ec. 2.19 que $(\partial U/\partial T)_V$ era la capacidad calorífica a volumen constante C_V. Por tanto, podemos escribir

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + C_V dT \qquad (4)$$

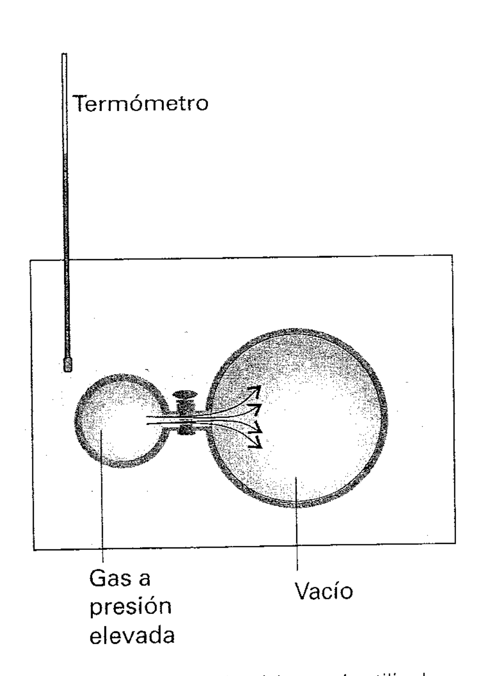
El otro coeficiente, $(\partial U/\partial V)_T$, tiene un mayor protagonismo en termodinámica ya que es una medida de la variación de la energía interna de una sustancia cuando se modifica el volumen que ocupa, a temperatura constante. Se denomina **presión interna** (puesto que tiene unidades de presión) y se identifica por π_T.

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \qquad [5]$$

Una argumentación sencilla nos permite ver que la presión interna es una medida de la magnitud de las fuerzas de cohesión en la muestra. Así,

$$dU = \pi_T dV + C_V dT \qquad (6)$$

Si la energía interna se incrementa ($dU > 0$) al expandir isotérmicamente el volumen de la muestra ($dV > 0$), que es la situación que se da cuando existen fuerzas de atracción entre las partículas, una representación de la energía interna frente al volumen da una pendiente positiva y $\pi_T > 0$ (Fig. 3.2). Si no existe interacción entre las moléculas, la energía interna es independiente de lo alejadas que están unas de otras y, en consecuencia, es independiente del volumen que ocupa la muestra; resultado, $\pi_T = 0$ para un gas ideal. La afirmación $\pi_T = 0$ (esto es, afirmar que la energía interna es independiente del volumen ocupado por la muestra) se puede tomar como una definición de gas ideal y más adelante veremos que implica el cumplimiento de la ecuación de estado $pV = nRT$.



3.3 Diagrama esquemático del montaje utilizado por Joule en su intento de medir la variación de energía interna que acompaña a una expansión isotérmica. El calor absorbido por el gas es proporcional a la variación de temperatura del baño.

(c) El experimento de Joule

James Joule se planteó medir π_T observando la variación de temperatura de un gas que se expandía contra el vacío. Para ello utilizó dos recipientes metálicos sumergidos en un baño de agua (Fig. 3.3). Uno lo llenó con aire a alrededor de 22 atm y en el otro hizo el vacío. En el experimento intentó medir la variación de la temperatura del agua del baño al abrir una llave de paso y provocando la expansión del aire en el vacío. No observó variación alguna de temperatura.

Analicemos las implicaciones termodinámicas del experimento. No se realiza ningún trabajo en la expansión en el vacío, por lo que $w = 0$. El sistema (el gas) no ha absorbido ni cedido calor puesto que la temperatura del baño no ha variado, por lo que $q = 0$. En consecuencia, con la precisión del experimento, $\Delta U = 0$. Se deduce, pues, que U no varía cuando se expande un gas isotérmicamente y, por tanto, que $\pi_T = 0$.

El experimento de Joule es bastante burdo. En concreto, la capacidad calorífica del aparato era demasiado elevada para detectar la variación de temperatura que se producía realmente en el proceso de expansión del gas, lo cual impedía a todas luces una medida correcta. Este experimento es similar al que realizara Boyle, quien obtuvo una propiedad límite básica de un gas, una propiedad de un gas ideal, sin detectar las pequeñas variaciones características de los gases reales.

Ilustración

Para el amoniaco π_T = 840 Pa a 300 K y 1.0 bar, y $C_{V,m}$ = 27.32 J K^{-1} mol^{-1}. La variación de la energía interna molar del amoniaco cuando se calienta 2.0 K y se comprime 100 cm^3 es, aproximadamente,

$$\Delta U_m \approx (840 \text{ J m}^{-3} \text{ mol}^{-1}) \times (-100 \times 10^{-6} \text{ m}^3) + (27.32 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (2.0 \text{ K})$$
$$\approx -0.084 \text{ J mol}^{-1} + 55 \text{ J mol}^{-1} = + 55 \text{ J mol}^{-1}$$

Nótese que la contribución del término de calefacción es superior a la del término de compresión del gas.

(d) Variación de la energía interna a presión constante

Las derivadas parciales tienen interesantes propiedades; algunas de las que usaremos más a menudo se recogen en *Información adicional 1*. Utilizándolas hábilmente podemos convertir una cantidad poco corriente en otra conocida, susceptible de ser interpretada y evaluada.

Como ejemplo, supongamos que queremos analizar como varía la energía interna con la temperatura manteniendo constante la presión del sistema. Si dividimos los dos miembros de la Ec. 6 por dT e imponemos la condición de presión constante a las diferenciales resultantes, el cociente dU/dT de la izquierda se convierte en $(\partial U/\partial T)_p$ y se tiene

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \pi_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + C_V$$

En termodinámica, cuando se realiza una manipulación similar a la efectuada anteriormente, suele ser útil analizar el resultado para ver si contiene alguna magnitud con significado físico. En esta expresión, el coeficiente de la derivada parcial de la derecha es la pendiente de la representación del volumen frente a la temperatura (a presión constante). Esta propiedad está tabulada normalmente con el nombre **coeficiente de dilatación cúbica**, α, de una sustancia,[3] y se define como

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad [7]$$

Un valor elevado de α indica que el volumen es muy sensible a las variaciones de temperatura. En la Tabla 3.1 se presentan algunos valores experimentales.

Tabla 3.1* Coeficientes de dilatación cúbica (α) y de compresibilidad isotérmica (κ_T)

Sustancia	$\alpha/(10^{-4}\text{K}^{-1})$	$\kappa_T/(10^{-6}\text{atm}^{-1})$
Benceno	12.4	92.1
Diamante	0.030	0.187
Plomo	0.861	2.21
Agua	2.1	49.6

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos* al final del volumen.

Ejemplo 3.2 Uso del coeficiente de dilatación cúbica de un gas

Deducir una expresión para el coeficiente de dilatación cúbica de un gas ideal.

Método El coeficiente de dilatación cúbica se define en la Ec. 7. Para utilizar dicha expresión, simplemente sustituiremos la expresión del V en función de T obtenida a partir de la ecuación de estado del gas. Como indica la Ec. 7, la presión p se trata como una constante.

Respuesta (a) Puesto que pV=nRT, podemos escribir

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial(nRT/p)}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T}$$

Cuanto mayor es la temperatura, menos responde el volumen a su variación.

3 Al igual que las capacidades caloríficas, los coeficientes de dilatación cúbica de una mezcla dependen de cómo evolucione la composición. En este capítulo, se trabaja únicamente con sustancias puras, por lo que podemos obviar esta complicación.

Autoevaluación 3.2 Evaluar α para un gas cuya ecuación de estado es $p = nRT/(V - nb)$.

$[\alpha = (1 - b/V_m)/T]$

Si introducimos la definición de α en la expresión de $(\partial U/\partial T)_p$, obtenemos

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \alpha\pi_T V + C_V \qquad (8)$$

Esta ecuación es completamente general (suponiendo que el sistema es cerrado y su composición es constante). Expresa la dependencia de la energía interna con la temperatura a presión constante en función de C_V, que puede medirse en un experimento, de α, que puede medirse en otro, y de π_T. Para un gas ideal, para el que $\pi_T = 0$, se tiene:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_V \qquad (9)°$$

Esta expresión nos dice que la capacidad calorífica a volumen constante de un gas ideal es la pendiente de la representación de la energía interna frente a la temperatura, tanto a presión constante como (por definición) a volumen constante.

A estas alturas, conocemos la pendiente de la variación de U con T a volumen constante (la capacidad calorífica a volumen constante) y la pendiente de la variación de U con T a presión constante, dada en la Ec. 8. El hecho de que la primera expresión sea tan sencilla sugiere que puede ser interesante considerar U como una función del volumen y utilizar esta magnitud en tratamientos termodinámicos cuando experimentalmente controlemos la variable V. Ya se insinuó este comportamiento simple en expresiones como $\Delta U = q_V$.

3.2 Variación de la entalpía con la temperatura

Podemos llevar a cabo un conjunto de operaciones similar sobre la entalpía, $H = U + pV$. Las magnitudes U, p y V son todas función de estado por lo que H también es una función de estado y, consecuentemente, dH es una diferencial exacta.

(a) Variaciones de la entalpía a volumen constante

La variación de la entalpía con la temperatura a presión constante es, simplemente, la capacidad calorífica a presión constante, C_p. La simplicidad de esta relación sugiere con insistencia que H será una magnitud termodinámica útil cuando controlemos la presión. La relación ya comentada $\Delta H = q_p$ (Ec. 2.24) es una buena muestra. Así pues, consideraremos H como una función de p y T, y adaptaremos los argumentos empleados en la Sección 3.1 para encontrar una expresión para la variación de la temperatura que generalmente desconocemos, la variación de H con la temperatura a volumen constante. Esta relación se demostrará útil para relacionar las capacidades caloríficas a presión y volumen constantes y en el estudio de la licuefacción de los gases.

Con el mismo planteamiento empleado para U (pero con p en lugar de con V) se halla que, para un sistema cerrado de composición constante,

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_T \mathrm{d}T \qquad (10)$$

Sabemos que el segundo coeficiente es la definición de la capacidad calorífica a presión constante C_p, por lo que,

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + C_p\,\mathrm{d}T \qquad (11)$$

Aunque la manipulación de esta expresión es algo más compleja que antes, en la *Justificación 3.1* se deduce que

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \left(1 - \frac{\alpha\mu}{\kappa_T}\right) C_p \quad (12)$$

donde el **coeficiente de compresibilidad isotérmico**, κ_T, se define como

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad [13]$$

y el **coeficiente de Joule-Thomson** μ, se define como

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \quad [14]$$

La Ec. 12 es válida para cualquier sustancia. Puesto que todas las magnitudes que aparecen en ella pueden medirse en experimentos adecuados, estamos en disposición de calcular cómo varía H con T cuando el volumen de la muestra se mantiene constante.

Justificación 3.1

Primero, se divide por dT la Ec. 11 y se impone volumen constante:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + C_p$$

La tercera derivada parcial, que se parece a otros términos conocidos, estará probablemente relacionada con el coeficiente de dilatación cúbica $(\partial V/\partial T)_p$. Mediante la regla de la cadena, que se presenta en *Información adicional 1*,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1$$

y, despejando, se tiene que

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{(\partial T/\partial V)_p(\partial V/\partial p)_T}$$

Desgraciadamente, aparece $(\partial T/\partial V)_p$ en lugar de $(\partial V/\partial T)_p$. No obstante, existe otra relación entre diferenciales (ver *Información adicional 1*) que permite invertir las derivadas parciales y escribir $(\partial y/\partial x)_z = 1/(\partial x/\partial y)_z$, lo que nos lleva a:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{(\partial V/\partial T)_p}{(\partial V/\partial p)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T}$$

A continuación, debemos modificar $(\partial H/\partial p)_T$ en algo que podamos reconocer. La misma regla de la cadena nos permite escribir esta derivada parcial como:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{(\partial p/\partial T)_H(\partial T/\partial H)_p}$$

Las derivadas del denominador se pueden invertir, quedando:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

que se puede reorganizar introduciendo la capacidad calorífica a presión constante, C_p y el coeficiente de Joule-Thomson μ, tal como se ha definido en el texto. Así,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\mu C_p \quad (15)$$

Si introducimos esta expresión en la primera ecuación de esta *Justificación*, obtenemos la Ec. 12.

(b) El coeficiente de compresibilidad isotérmico

El signo menos en la definición de κ_T de la Ec. 13 asegura que el coeficiente sea siempre positivo ya que al incrementar la presión, lo que implica una dp positiva, siempre se produce una disminución de volumen, esto es, un dV negativo. El coeficiente de compresibilidad isotérmico se obtiene a partir de la pendiente de la representación del volumen frente a la presión a temperatura constante (es decir, es proporcional a la pendiente de una isoterma). En la Tabla 3.1 se presentan algunos valores de κ_T. Su valor para un gas ideal se obtiene introduciendo la ecuación de estado en la Ec. 13, lo que da,

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial(nRT/p)}{\partial p}\right)_T = -\frac{nRT}{V}\left(-\frac{1}{p^2}\right) = \frac{1}{p} \qquad (16)°$$

Esta expresión nos muestra que, cuanto mayor sea la presión del gas, menor es su coeficiente de compresibilidad.

Ejemplo 3.3 Aplicación del coeficiente de compresibilidad isotérmico

El coeficiente de compresibilidad isotérmico del agua a 20°C y 1 atm es 4.94×10^{-6} atm^{-1}. ¿Qué variación de volumen se produce cuando una muestra de 50 cm^3 de volumen se somete a una presión adicional de 1000 atm a temperatura constante?

Método A partir de la definición de κ_T, sabemos que, al aplicar una variación infinitesimal de presión a temperatura constante, el volumen varía en

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = -\kappa_T V \mathrm{d}p$$

Por tanto, para una variación finita de presión, deberemos integrar ambos lados. Al realizar la integración, en primera aproximación (para sustancias que no sean gases) resulta útil suponer que el integrando es constante en el intervalo de integración.

Respuesta La integral que debemos evaluar es,

$$\int_{V_i}^{V_f} \mathrm{d}V = -\int_{p_i}^{p_f} \kappa_T V \mathrm{d}p$$

La integral de la izquierda es ΔV. Si suponemos que κ_T y V son aproximadamente constantes en el intervalo de presiones de trabajo, podemos escribir

$$\Delta V = -\kappa_T V \int_{p_i}^{p_f} \mathrm{d}p = -\kappa_T V \Delta p$$

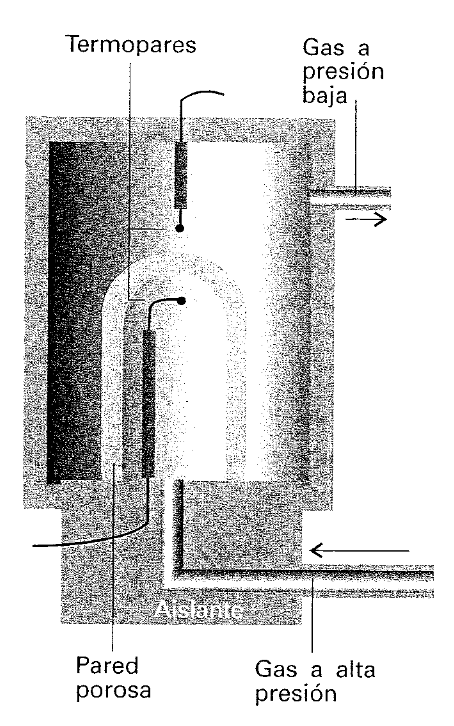
Sustituyendo los datos en la expresión anterior, tenemos

$$\Delta V = -(4.94 \times 10^{-6}\ \mathrm{atm}^{-1}) \times (50\ \mathrm{cm}^3) \times (1000\ \mathrm{atm}) = -0.25\ \mathrm{cm}^3$$

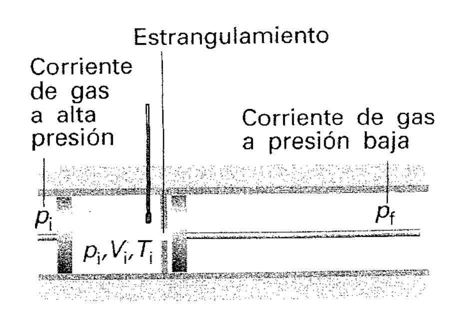
Comentario Puesto que la compresión provoca una disminución de volumen de sólo el 0.5 %, la aproximación de que V y κ_T son constantes parece aceptable como primera aproximación. Nótese que se necesitan presiones muy elevadas para producir cambios de volumen significativos.

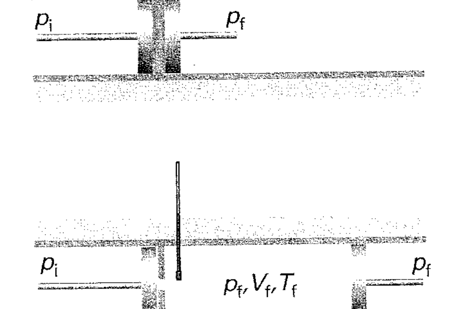
Autoevaluación 3.3 Una muestra de cobre de 50 cm^3 de volumen se somete a una presión adicional de 100 atm y a un incremento de temperatura de 5.0 K. Estimar la variación total de volumen.

[8.8 mm^3]



3.4 Diagrama del aparato utilizado para medir el efecto Joule-Thomson. El gas se expande a través de una pared porosa, que actúa como una estrangulación, y el conjunto está aislado térmicamente. Como se explica en el texto, en este montaje se produce una expansión isoentálpica (expansión a entalpía constante). Depende de las condiciones experimentales que, como resultado de la expansión, el gas se caliente o enfríe.





3.5 Diagrama que presenta las bases termodinámicas de la expansión Joule-Thomson. Los émbolos representan los gases a alta y baja presión que mantienen constante la presión a cada lado del estrangulamiento. La transición desde el diagrama superior al inferior, que representa el paso de una cantidad dada de gas a través del estrangulamiento, tiene lugar sin variación de entalpía.

(c) El efecto Joule-Thomson

El coeficiente Joule-Thomson es un parámetro fundamental en el estudio de los problemas tecnológicos relacionados con la licuefacción de los gases. Intentaremos plantear una interpretación física del coeficiente y realizar su medida.

Joule y William Thomson (después Lord Kelvin) idearon un método para imponer la limitación de entalpía constante a un cambio de estado. Para ello, dejaron expandir un gas por una placa porosa desde una presión constante a otra, controlando la diferencia de temperatura producida por efecto de la expansión (Fig. 3.4). Aislaron el montaje para que el proceso fuera adiabático. Observaron que la temperatura era inferior en la zona de baja presión y que la diferencia de temperatura era proporcional a la diferencia de presión aplicada. Este enfriamiento debido a una expansión adiabática es el **efecto Joule-Thomson.**

Para el análisis termodinámico del experimento se fija como sistema una muestra de una cantidad fija de gas. Puesto que todas las modificaciones del gas se producen adiabáticamente, $q = 0$. Para calcular el trabajo realizado cuando el gas pasa por el estrangulamiento, estudiemos el paso de una cierta cantidad de gas desde la cara de presión elevada, en la que la presión es p_i y la temperatura es T_i y ocupa un volumen V_i (Fig 3.5). El gas emerge en la cara de baja presión en la que la misma cantidad está a una presión, p_f, y una temperatura, T_f, y ocupa un volumen V_f. A la izquierda, el gas se comprime isotérmicamente por efecto de la corriente de gas que actúa como un émbolo. La presión que ejerce es p_i y se produce una variación de volumen desde V_i a 0; en este proceso el trabajo realizado será $-p_i(0 - V_i) = p_iV_i$. El gas se expande isotérmicamente a la derecha del estrangulamiento (seguramente a una temperatura diferente) contra una presión p_f suministrada por la corriente de gas que actúa como un émbolo en retroceso. El volumen varía desde 0 a V_f, por lo que el trabajo realizado sobre el gas en esta etapa es $-p_f(V_f - 0) = -p_fV_f$. El trabajo total realizado por el gas en el proceso es la suma de las dos cantidades: $p_iV_i - p_fV_f$. Por ello, la variación de la energía interna del gas al pasar desde uno de los lados del estrangulamiento al otro es:

$$U_f - U_i = w = p_iV_i - p_fV_f$$

Reorganizando la expresión se tiene

$$U_f + p_fV_f = U_i + p_iV_i, \quad \text{o } H_f = H_i \tag{17}$$

Así pues, la expansión se produce sin variación de entalpía: es un **proceso isoentálpico**, un proceso a entalpía constante.

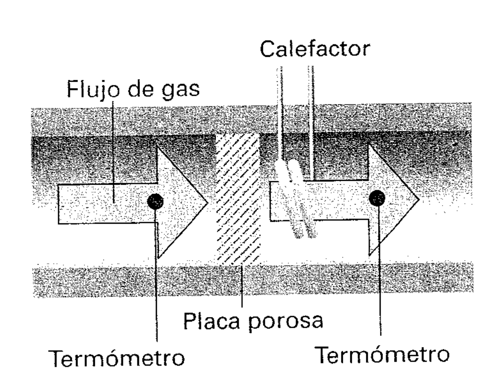
La magnitud medida en el experimento es la razón entre la variación de la temperatura y la variación de presión, $\Delta T/\Delta p$. Añadiendo la restricción de entalpía constante y tomando el límite de pequeñas Δp, la magnitud termodinámica medida resulta ser $(\partial T/\partial p)_H$, que es el denominado coeficiente de Joule-Thomson, μ. En otras palabras, el significado físico de μ es que es la razón entre la variación de temperatura y la variación de presión cuando un gas se expande en condiciones adiabáticas.

El método moderno de medida de μ es indirecto e incluye la medida del **coeficiente isotérmico de Joule-Thomson,**

$$\mu_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \tag{18}$$

Los dos coeficientes están relacionados por la Ec. 15.

$$\mu_T = -C_p\mu \tag{19}$$



3.6 Diagrama esquemático del aparato utilizado para medir el coeficiente isotérmico de Joule-Thomson. El calentamiento eléctrico necesario para contrarrestar el enfriamiento provocado por la expansión se asimila a ΔH y se utiliza para calcular $(\partial H/\partial p)_T$ que, como se indica en el texto, se transforma en μ.

Para medir μ_T, se bombea el gas contínuamente a una presión estacionaria a través de un intercambiador de calor (que lo lleva a la temperatura deseada) y se introduce en un recipiente aislado a través de una placa porosa. Se mide el salto brusco de presión y el enfriamiento se contrarresta exactamente con un calefactor eléctrico colocado inmediatamente detrás de la placa (Fig. 3.6). Se controla la energía suministrada al calefactor. Puesto que se

Tabla 3.2* Temperaturas de inversión (T_I), puntos de fusión (T_f) y ebullición (T_{eb}) normales y coeficientes de Joule-Thomson (μ) a 1 atm y 298 K

	T_I/K	T_f/K	T_{eb}/K	μ/ (K atm^{-1})
Ar	723	83.8	87.3	
CO_2	1500		194.7	1.11
He	40		4.2	−0.060
N_2	621	63.3	77.4	0.25

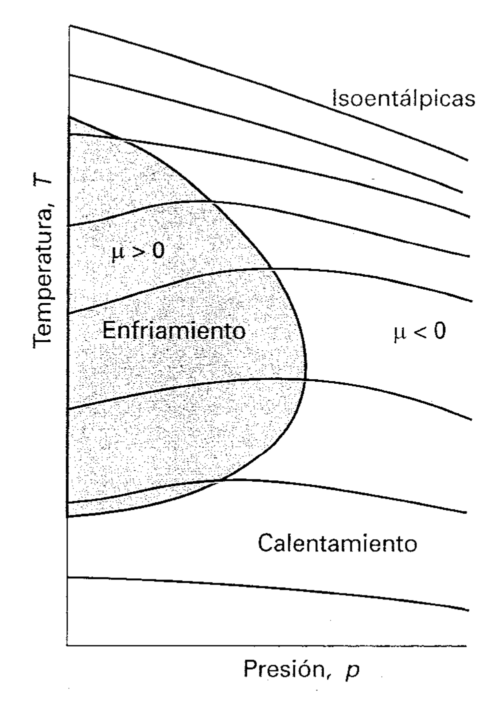
* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos.*

puede identificar el calor con el valor de ΔH del gas (puesto que $\Delta H = q_p$) y se conoce la variación de presión Δp, se puede calcular el valor de μ_T como límite del valor $\Delta H/\Delta p$ cuando $\Delta p \rightarrow 0$, para posteriormente transformarlo en μ. En la Tabla 3.2 se presentan algunos valores de este parámetro obtenidos con este método.

Los gases reales presentan coeficientes de Joule-Thomson no nulos y, dependiendo de la densidad del gas, de la presión, de la magnitud relativa de las fuerzas intermoleculares de atracción y repulsión y de la temperatura, el signo del coeficiente puede ser tanto positivo como negativo (Fig. 3.7). Un signo positivo implica que dT es negativa cuando dp es positiva, en cuyo caso el gas se enfría al expandirse. Los gases que dan como respuesta un calentamiento ($\mu < 0$) a una cierta temperatura, dan como respuesta un enfriamiento ($\mu > 0$) cuando la temperatura está por debajo de la **temperatura de inversión** superior T_I (Tabla 3.2, Fig. 3.8) Como se indica en la Figura 3.8 generalmente un gas presenta dos temperaturas de inversión, una a temperaturas elevadas y la otra a bajas.

El "refrigerador de Linde" utiliza la expansión de Joule-Thomson para licuar gases (Fig. 3.9). El gas a presión elevada es forzado a expandirse a través de un estrangulamiento (una válvula); se enfría y se recicla como gas incidente. En cada proceso el gas se enfría por lo que, en expansiones sucesivas se enfriará aún más. Se llegará a una etapa en la que el gas se habrá enfriado lo suficiente como para condensar a líquido.

Para un gas ideal, $\mu = 0$; por tanto, en una expansión de Joule-Thomson la temperatura de un gas ideal no varía.[4] Ello indica la influencia de las fuerzas intermoleculares sobre la magnitud del efecto. Pero el coeficiente de Joule-Thomson de gases reales no siempre tiende a cero cuando se disminuye la presión, incluso a valores en los que la ecuación de estado del gas se aproxima a la del gas ideal. El coeficiente es un ejemplo de un tipo de magnitud, ya citado en la Sección 1.4b, que es función de derivadas y no de las propias p, V o T.



3.7 El signo del coeficiente de Joule-Thomson depende de las condiciones. En la zona sombreada es positivo mientras que fuera de ella es negativo. La temperatura a la que corresponde el límite a una presión dada es la "temperatura de inversión" del gas a esa presión. A una cierta presión, si se quiere producir un enfriamiento la temperatura debe estar por debajo de un cierto valor aunque, si es demasiado baja, se cruzará de nuevo el límite y se producirá un calentamiento. La reducción de la presión en condiciones adiabáticas desplaza el sistema a lo largo de una de las líneas isoentálpicas (curvas de entalpía constante). La curva de temperatura de inversión une los puntos de las isoentálpicas en los que la pendiente pasa de negativa a positiva.

3.3 Relación entre C_V y C_p

La capacidad calorífica a presión constante C_p se diferencia de la capacidad calorífica a volumen constante C_V en el trabajo que se debe realizar para modificar el volumen del sistema para mantener la presión constante. Este trabajo es de dos tipos. Uno es el trabajo necesario para hacer retroceder a la atmósfera; el otro es el trabajo de elongación de los enlaces en el material, incluyendo cualquier interacción intermolecular débil. Para un gas ideal el segundo tipo no contribuye. A continuación vamos a deducir una relación general entre las dos capacidades caloríficas y mostraremos que, en ausencia de fuerzas intermoleculares, se simplifica y da el resultado obtenido para un gas ideal.

(a) La relación para un gas ideal

Primero, efectuaremos el cálculo para un gas ideal. En este caso utilizaremos la Ec. 9 para expresar ambas capacidades caloríficas en función de derivadas parciales a presión constante:

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p \tag{20}$$

Introduciendo la relación,

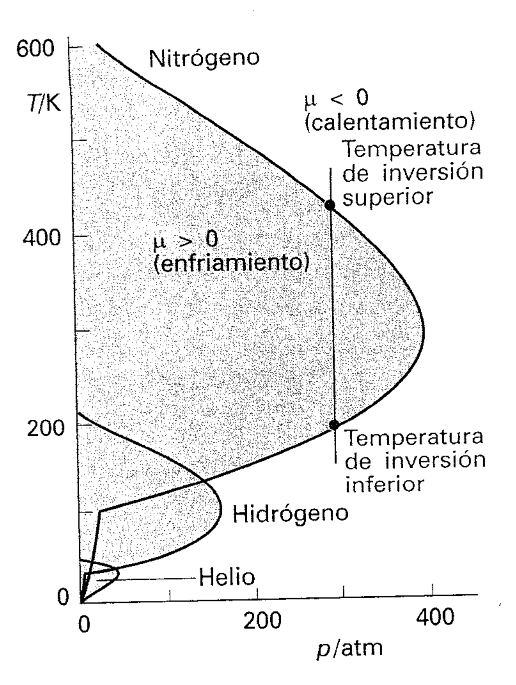
$$H = U + pV = U + nRT$$

en el primer término, resulta:

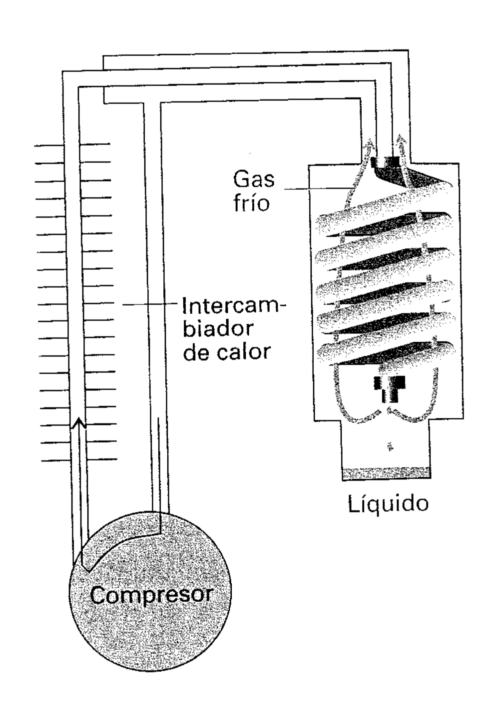
$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + nR - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = nR \tag{21}^{\circ}$$

que es la deducción formal de la Ec. 2.31.

4 Una expansión adiabática simple enfría un gas ideal, puesto que el gas realiza un trabajo; recuérdese la Sección 2.6.



3.8 Temperaturas de inversión de tres gases reales; nitrógeno, hidrógeno y helio.



3.9 En el diagrama se muestra el principio del refrigerador de Linde. El gas se recicla y, siempre que se encuentre por debajo de su temperatura de inversión, se enfría al pasar por la válvula. El gas así enfriado enfría el gas a alta presión que aún se enfriará más al volver a expandirse. Al final, de la válvula gotea gas licuado.

(b) El caso general

Demostraremos ahora que la relación general entre las dos capacidades caloríficas para una sustancia pura es

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 TV}{\kappa_T} \tag{22}$$

Esta fórmula es una expresión termodinámica, lo que significa que es aplicable a cualquier sustancia (es decir, es una "verdad universal"). Se reduce a la Ec. 21 correspondiente a un gas ideal introduciendo $\alpha = 1/T$ y $\kappa_T = 1/p$.

Justificación 3.2

Una regla muy útil en termodinámica para resolver un problema es retroceder a los principios básicos. En el presente problema haremos esto dos veces, primero sustituyendo C_p y C_V por sus definiciones y, posteriormente, introduciendo la definición $H = U + pV$:

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial (pV)}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Anteriormente ya habíamos calculado la diferencia entre el primer y el tercer término de la derecha que, de acuerdo con la Ec. 8, es igual a $\alpha\pi_T V$. El factor αV nos da la variación del volumen producida cuando se incrementa la temperatura, y $\pi_T = (\partial U/\partial V)_T$ convierte esta variación de volumen en una variación de energía interna. Podemos simplificar el término que queda teniendo en cuenta que, al ser p constante,

$$\left(\frac{\partial (pV)}{\partial T}\right)_p = p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha pV$$

El término intermedio de esta expresión se identifica como la contribución al trabajo necesario para hacer retroceder a la atmósfera: $(\partial V/\partial T)_p$ es la variación de volumen provocada por la variación de temperatura, de forma que la multiplicación por p convierte a esta expansión en trabajo.

Recogiendo las dos contribuciones, se tiene

$$C_p - C_V = \alpha(p + \pi_T)V$$

Como se acaba de indicar, el primer término de la derecha (αpV) es una medida del trabajo necesario para hacer retroceder la atmósfera; el segundo término de la derecha $\alpha\pi_T V$, es el trabajo necesario para separar las moléculas que componen el sistema.

En este punto podemos dar un paso más utilizando el resultado que demostraremos en la Sección 5.1, según el que

$$\pi_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

Introduciendo esta expresión en la última ecuación se obtiene

$$C_p - C_V = \alpha TV\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

En la *Justificación 3.1* se ha encontrado ya el mismo coeficiente que aparece aquí y se ha comprobado que es igual a α / κ_T. Sustituyendo este valor, se obtiene la Ec. 22.

Puesto que los coeficientes de dilatación, α, de los líquidos y sólidos son pequeños, se puede tener la tentación de considerar, a partir de la Ec. 22, que $C_p \approx C_V$. Esto no es absolutamente cierto, puesto que el coeficiente de compresibilidad isotérmico κ_T también será peque-

ño, por lo que el cociente α^2/κ_T puede ser grande. Esto indica que, aunque se necesite sólo un pequeño trabajo para hacer retroceder la atmósfera, se debe suministrar una gran cantidad de trabajo para separar unos átomos de otros cuando se expande el sólido. Como ilustración, para agua a 25°C, la Ec. 22 da $C_{p,m}$ = 75.3 J K^{-1} mol^{-1} frente a $C_{V,m}$ = 74.8 J K^{-1} mol^{-1}. En algunos casos las dos capacidades caloríficas se llegan a diferenciar hasta en un 30 %.

Ideas clave

- ☐ funciones de estado
- ☐ funciones del camino

Funciones de estado y diferenciales exactas

3.1 Funciones de estado
- ☐ diferenciales exactas
- ☐ diferenciales no exactas
- ☐ variación de energía interna producida por variaciones de volumen y temperatura
- ☐ presión interna (π_T, 5)
- ☐ experimento de Joule para demostrar que $\pi_T = 0$
- ☐ coeficiente de dilatación cúbica (α, 7)

3.2 Variación de la entalpía con la temperatura
- ☐ variación de la entalpía con la temperatura a volumen constante
- ☐ coeficiente de compresibilidad isotérmico (κ_T, 13)
- ☐ coeficiente de Joule-Thomson (μ, 14)
- ☐ coeficiente de compresibilidad isotérmico de un gas ideal
- ☐ efecto Joule-Thomson
- ☐ proceso isoentálpico
- ☐ coeficiente de Joule-Thomson isotérmico (μ_T, 18)
- ☐ temperatura de inversión
- ☐ refrigerador Linde

3.3 Relación entre C_V y C_p
- ☐ la relación entre C_p y C_V para un gas ideal
- ☐ la relación entre C_p y C_V para una sustancia cualquiera

Lecturas adicionales

Artículos de interés general

S.M. Blinder, Mathematical methods in elementary thermodynamics. *J. Chem. Educ.* **43**, 85 1966).

E.W. Anacker, S.E. Anacker, y W.J. Swartz, Some comments on partial derivatives in thermodinamics. *J. Chem. Educ.* **64**, 674 (1987).

G.A. Estèvez, K. Yang, y B.B. Dasgupta, Thermodynamic partial derivatives and experimentally measurable quantities. *J. Chem. Educ.* **66**, 890 (1989).

R.A. Alberty, Legendre transforms in chemical thermodinamics. *Chem. Rev.* **94**, 1457 (1994).

Textos y fuentes de datos e información

M.L. McGlashan, *Chemical thermodynamics.* Academic Press, London (1979).

D.M. Hirst, *Mathematics for chemists.* Macmillan, London (1983).

E. Steiner, *The chemistry maths book.* Oxford University Press (1996).

Ejercicios

Si no se indica lo contrario, suponer que todos los gases son ideales y todos los datos se refieren a 298.15 K.

3.1 (a) Demostrar que las siguientes funciones son diferenciales exactas: (a) $x^2y + 3y^2$, (b) $x \cos xy$.

3.1 (b) Demostrar que las siguientes funciones son diferenciales exactas: (a) x^3y^2, (b) $t(t + e^s) + s$

3.2 (a) Sea $z = ax^2y^3$. Hallar dz.

3.2 (b) Sea $z = x/(1+y)^2$. Hallar dz.

3.3 (a) ¿Cuál es la diferencial total de $z = x^2 + 2y^2 - 2xy + 2x - 4y - 8$? (b) Demostrar que $\partial^2 z/\partial y\partial x = \partial^2 z/\partial x\partial y$ para esta función.

3.3 (b) ¿Cuál es la diferencial total de $z = x^3 - 2xy^2 + 15$? (b) Demostrar que $\partial^2 z/\partial y\partial x = \partial^2 z/\partial x\partial y$ para esta función.

3.4 (a) Sea $z = xy - y + \ln x + 2$. Hallar dz y demostrar que es exacta.

3.4 (b) Sea $z = x^2y + xy^2$. Hallar dz y demostrar que es exacta.

3.5 (a) Expresar $(\partial C_V/\partial V)_T$ como derivada segunda de U y hallar su relación con $(\partial U/\partial V)_T$. A partir de esa relación, demostrar que $(\partial C_V/\partial V)_T = 0$ para un gas ideal.

3.5 (b) Expresar $(\partial C_p/\partial p)_T$ como derivada segunda de H y hallar su relación con $(\partial H/\partial p)_T$. A partir de esa relación, demostrar que $(\partial C_p/\partial p)_T = 0$ para un gas ideal.

3.6 (a) Obtener la relación entre $(\partial H/\partial U)_p$ y $(\partial U/\partial V)_p$ por diferenciación directa de $H = U + pV$.

3.6 (b) Confirmar que $(\partial H/\partial U)_p = 1 + p(\partial V/\partial U)_p$ expresando $(\partial H/\partial U)_p$ como la relación de dos derivadas respecto al volumen y utilizando posteriormente la definición de entalpía.

3.7 (a) Escribir una expresión para dV considerando que V es una función de p y T. Deducir una expresión para d ln V en función del coeficiente de dilatación cúbica y del coeficiente de compresibilidad isotérmico.

3.7 (b) Escribir una expresión para dp considerando que p es una función de V y T. Deducir una expresión para d ln p en función del coeficiente de dilatación cúbica y del coeficiente de compresibilidad isotérmico.

3.8 (a) La energía interna de un gas ideal monoatómico relativa a su valor a $T = 0$ es $\frac{3}{2}nRT$. Calcular $(\partial U/\partial V)_T$ y $(\partial H/\partial V)_T$ para el gas.

3.8 (b) La energía interna de un gas ideal monoatómico relativa a su valor a $T = 0$ es $\frac{3}{2}nRT$. Calcular $(\partial H/\partial p)_T$ y $(\partial U/\partial p)_T$ para el gas.

3.9 (a) El coeficiente de dilatación cúbica, α, se ha definido en la Ec. 7 y el coeficiente de compresibilidad isotérmico, κ_T en la Ec. 13. Partiendo de la expresión de la diferencial total dV en función de T y p, demostrar que $(\partial p/\partial T)_V = \alpha / \kappa_T$.

3.9 (b) Evaluar α y κ_T para un gas ideal.

3.10 (a) Cuando un cierto freón utilizado en refrigeración se expandió adiabáticamente desde una presión inicial de 32 atm y 0°C hasta una presión final de 1.00 atm, su temperatura disminuyó 22 K. Calcular el coeficiente de Joule-Thomson, μ, a 0°C, suponiendo que permanece constante en el intervalo de temperatura de trabajo.

3.10 (b) Se deja expandir adiabáticamente un vapor a 22 atm y 5°C hasta una presión final de 1.00 atm; la temperatura disminuye 10 K. Calcular el coeficiente de Joule-Thomson, μ, a 5°C, suponiendo que permanece constante en el intervalo de temperatura de trabajo.

3.11 (a) Para un gas de van der Waals, $\pi_T = a / V_m^2$. Calcular ΔU_m de la expansión reversible isotérmica de nitrógeno gas desde un volumen inicial de 1.00 L a 24.8 L a 298 K. ¿Cuáles son los valores de q y w?

3.11 (b) Para un gas de van der Waals, $\pi_T = a / V_m^2$. Calcular ΔU_m de la expansión reversible isotérmica de argón desde un volumen inicial de 1.00 L a 22.1 L a 298 K. ¿Cuáles son los valores de q y w?

3.12 (a) El volumen de cierto líquido varía con la temperatura según

$$V = V' \{0.75 + 3.9 \times 10^{-4} (T/K) + 1.48 \times 10^{-6} (T/K)^2\}$$

siendo V' su volumen a 300 K. Calcular su coeficiente de dilatación cúbica, α, a 320 K.

3.12 (b) El volumen de cierto líquido varía con la temperatura según

$$V = V' \{0.77 + 3.7 \times 10^{-4} (T/K) + 1.52 \times 10^{-6} (T/K)^2\}$$

siendo V' su volumen a 298 K. Calcular su coeficiente de dilatación cúbica, α, a 310 K.

3.13 (a) El coeficiente de compresibilidad isotérmico del cobre a 293 K es 7.35×10^{-7} atm^{-1}. Calcular la presión que debe aplicarse para incrementar su densidad un 0.08 %.

3.13 (b) El coeficiente de compresibilidad isotérmico del plomo a 293 K es 2.21×10^{-6} atm^{-1}. Calcular la presión que debe aplicarse para incrementar su densidad un 0.08 %.

3.14 (a) Sabiendo que para el nitrógeno $\mu = 0.25$ K atm^{-1}, calcular al valor de su coeficiente de Joule-Thomson isotérmico. Calcular la energía que debe suministrarse en forma de calor para mantener constante la temperatura cuando 15.0 moles de N_2 fluyen a través de un estrangulamiento en un experimento de Joule-Thomson isotérmico en el que la caída de presión es de 75 atm.

3.14 (b) Sabiendo que para el dióxido de carbono $\mu = 1.11$ K atm^{-1}, calcular al valor de su coeficiente de Joule-Thomson isotérmico. Calcular la energía que debe suministrarse en forma de calor para mantener constante la temperatura, cuando 12.0 moles de CO_2 fluyen a través de un estrangulamiento en un experimento de Joule-Thomson isotérmico en el que la caída de presión es de 55 atm.

3.15 (a) Para diseñar un cierto tipo de refrigerador se necesita conocer la disminución de temperatura provocada por la expansión adiabática del gas refrigerante. Para cierta clase de freón, $\mu = 1.2$ K atm^{-1}. ¿Qué diferencia de presión se necesita para producir una disminución de temperatura de 5.0 K?

3.15 (b) Para otro tipo de freón (ver ejercicio anterior), $\mu = 13.3$ mK Pa^{-1}. ¿Qué diferencia de presión se necesita para producir una disminución de temperatura de 4.5 K?

Problemas

Si no se indica lo contrario, considerar que todos los gases son ideales y que los datos termoquímicos se dan a 298.15 K.

Problemas numéricos

3.1 El coeficiente de compresibilidad isotérmico del plomo es 2.21×10^{-6} atm^{-1}. Expresar este valor en Pa^{-1}. Un cubo de plomo de 10 cm de lado a 25°C se introduce como contrapeso en la quilla de una cámara de televisión submarina y los diseñadores necesitan conocer las tensiones del equipo. Calcular la variación de volumen del cubo a una profundidad de 1.000 km (despreciando la influencia de la temperatura). Considerar que la densidad media del agua de mar es 1.03 g cm^{-3}. Sabiendo que el coeficiente de dilatación cúbica del plomo es $8{,}61 \times 10^{-5}$ K^{-1} y que la temperatura a la que opera la cámara es −5°C, calcular el volumen del bloque teniendo en cuenta también la temperatura.

3.2 Calcular la variación de (a) la energía interna molar y (b) la entalpía

molar del agua, cuando se incrementa 10 K su temperatura. Justificar la diferencia entre las dos cantidades.

3.3 La capacidad calorífica a volumen constante de un gas se puede medir controlando la disminución de temperatura que acompaña a una expansión adiabática y reversible del gas. Si también se mide la disminución de presión, se puede deducir el valor de γ (razón de capacidades caloríficas, C_p / C_V) y, a renglón seguido, la capacidad calorífica a presión constante por simple combinación de ambos resultados. Un fluorocarbono gas se deja expandir reversible y adiabáticamente hasta doblar su volumen; el resultado del proceso es la disminución de la temperatura desde 298.15 K hasta 248.44 K y de la presión desde 1522.2 Torr hasta 613.85 Torr. Evaluar C_p.

3.4 Se comprime una muestra de 1 mol de un gas de van der Waals desde 20.0 L hasta 10.0 L a 300 K. En el proceso se realizan 20.2 kJ de trabajo sobre el gas. Suponiendo que $\mu = \{(2a/RT) - b\}/C_{p,m}$, con $C_{p,m} = 38.4$ J K^{-1} mol^{-1}, $a = 3.60$ L^2 atm mol^{-2} y $b = 0.44$ L mol^{-1}, calcular la ΔH del proceso.

3.5 Estimar γ (razón de capacidades caloríficas) del xenón a 100°C y 1 atm, suponiendo que es un gas de van der Waals (ver Problema 3.22).

Problemas teóricos

3.6 Determinar si $dz = xy\,dx + xy\,dy$ es o no exacta mediante integración alrededor de la curva cerrada formada por los caminos $y = x$ e $y = x^2$ entre los puntos (0,0) y (1,1).

3.7 Comprobar si $dq = (RT/p)\,dp - R\,dT$ es exacta. Determinar si la multiplicación de dq por $1/T$ es una diferencial exacta. Comentar la importancia del resultado.

3.8 Obtener la diferencial de la función $w = xy + yz + xz$. Demostrar que dw es exacta mediante integración entre los puntos (0,0,0) y (1,1,1) a lo largo de dos caminos diferentes (a) $z = y = x$ y (b) $z = y = x^2$.

3.9 Deducir la relación $C_V = -(\partial U/\partial V)_T(\partial V/\partial T)_U$ a partir de la expresión de la diferencial de $U(T, V)$.

3.10 Partiendo de la expresión de la diferencial de $H(T, p)$, expresar $(\partial H/\partial p)_T$ en función de C_p y del coeficiente de Joule-Thomson, μ.

3.11 Partiendo de la expresión $C_p - C_V = T(\partial p/\partial T)_V(\partial V/\partial T)_p$, utilizar las relaciones entre derivadas parciales que sean necesarias para demostrar que:

$$C_p - C_V = \frac{T(\partial V/\partial T)_p^2}{(\partial V/\partial p)_T}$$

Evaluar $C_p - C_V$ para un gas ideal.

3.12 Analizando el experimento de Joule de la expansión libre, demostrar que es posible calcular la variación de energía interna de un gas ideal en cualquier proceso, conociendo sólo C_V y ΔT.

3.13 Plantear un ciclo apropiado incluyendo un gas ideal para demostrar que dq no es una diferencial exacta y, por tanto, que q no es función de estado.

3.14 Utilizando la definición de μ y las relaciones entre derivadas parciales que sean necesarias, demostrar que para un gas de van der Waals, para el que $(\partial U/\partial V)_T = a/V_m^2$, se cumple la relación $\mu C_{p,m} \approx (2a/RT) - b$. (*Sugerencia:* usar la aproximación $pV_m \approx RT$ cuando esté justificado hacerlo.)

3.15 Obtener la expresión de la diferencial dp en función de dT y dV para un gas de van der Waals. Obtener también $(\partial U/\partial T)_p$. Demostrar que dp no es una diferencial exacta integrando desde (T_1, V_1) a (T_2, V_2) a lo largo de dos caminos diferentes (a) $(T_1, V_1) \to (T_2, V_1) \to (T_2, V_2)$ y (b) $(T_1, V_1) \to (T_1, V_2) \to (T_2, V_2)$.

3.16 Suponiendo que el nitrógeno es un gas de van der Waals con $a = 1.408$ atm L^2 mol^{-2} y $b = 0.03913$ L mol^{-1}, calcular ΔH_m cuando se disminuye la presión del gas desde 500 a 1.00 atm a 300 K. Para un gas de van der Waals se cumple: $\mu = \{(2a/RT) - b\}/C_{p,m}$. Suponer que $C_{p,m} = 7/2\,R$.

3.17 La presión de una cierta cantidad de un gas de van der Waals depende de T y V. Deducir una expresión para dp en función de dT y dV.

3.18 Reordenar la ecuación de estado de van der Waals para obtener una expresión de T en función de p y V (con n constante). Calcular $(\partial T/\partial p)_V$ y confirmar que $(\partial T/\partial p)_V = 1/(\partial p/\partial T)_V$. A continuación, confirmar la relación de la cadena de Euler.

3.19 Calcular el coeficiente de compresibilidad isotérmico y el coeficiente de dilatación cúbica de un gas de van der Waals. Demostrar, utilizando la relación de la cadena de Euler que $\kappa_T R = \alpha(V_m - b)$.

3.20 Sabiendo que $\mu C_p = T(\partial V/\partial T)_p - V$, deducir una expresión para μ en función de los parámetros de van der Waals a y b, y modificarla en función de los parámetros reducidos. Evaluar μ a 25°C y 1.0 atm, si el volumen molar del gas es 24.6 L mol^{-1}. Utilizar la expresión obtenida para deducir una fórmula que nos dé la temperatura de inversión de un gas de van der Waals en función de las variables reducidas y evaluar dicha temperatura para una muestra de xenón.

3.21 En el capítulo se ha citado la ecuación termodinámica de estado $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial p/\partial T)_V - p$. Partiendo de ella y las relaciones generales entre derivadas parciales, deducir su pareja:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$$

3.22 Demostrar que para un gas de van der Waals

$$C_{p,m} - C_{V,m} = \lambda R \qquad \frac{1}{\lambda} = 1 - \frac{(3V_r - 1)^2}{4V_r^3 T_r}$$

y evaluar la diferencia para el xenón a 25°C y 10.0 atm.

3.23 La velocidad del sonido, c_s, en un gas de masa molar M está relacionada con la razón de capacidades caloríficas γ mediante $c_s = (\gamma RT/M)^{1/2}$. Demostrar que $c_s = (\gamma p/\rho)^{1/2}$, donde ρ es la densidad del gas. Calcular la velocidad del sonido en argón a 25°C.

Problemas adicionales propuestos por Carmen Giunta y Charles Trapp

3.24 En 1995, la Conferencia Intergubernamental sobre el Cambio Climático predijo un incremento global medio de temperatura de 1.0 a 3.5°C

para el año 2100, con 2.0°C como estimación más probable [IPCC Segunda Evaluación-Síntesis de la información Científico-Técnica necesaria para interpretar el Artículo 2 de la Convención Marco de las NU sobre el Cambio Climático (1995)]. Predecir el incremento medio del nivel del mar debido a la expansión térmica del agua de mar producida por incrementos de temperatura de 1.0°C, 2.0°C y 3.5°C, suponiendo que el volumen de los océanos de la Tierra es 1.37×10^9 km^3 y su área superficial es 3.61×10^8 km^2, indicando las aproximaciones realizadas en la estimación.

3.25 La preocupación sobre los efectos perjudiciales de los clorofluorocarbonos sobre el ozono estratosférico ha motivado la búsqueda de nuevos refrigerantes. Una alternativa es el 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano (refrigerante 123). Younglove y McLinden han publicado un compendio de propiedades termofísicas de esta sustancia [B.A. Younglove y M. McLinden, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **23**, 7 (1994)], a partir de las cuales se pueden calcular otras magnitudes como el coeficiente de Joule-Thomson, μ.
(a) Calcular μ a 1.00 bar y 50°C sabiendo que $(\partial H/\partial p)_T = -3.29 \times 10^3$ J MPa^{-1} mol^{-1} y $C_{p,m} = 110.0$ J K^{-1} mol^{-1}.
(b) Calcular la variación de temperatura que se producirá en una expansión adiabática de 2.0 moles de este refrigerante desde 1.5 bar hasta 0.5 bar a 50°C.

3.26 Otro posible refrigerante (ver el problema anterior) es el 1,1,1,2-tetrafluoroetano (refrigerante HFC-134a). Tillner-Roth y Baehr han publicado un compendio de propiedades termodinámicas de esta sustancia [R. Tilner-Roth y H.D. Baehr, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **23**, 657 (1994)], a partir de las cuales se pueden calcular otras magnitudes, como el coeficiente de Joule-Thomson, μ.
(a) Calcular μ a 0.100 MPa y 300 K a partir de los siguientes datos (todos ellos referidos a 300 K).

p/MPa	0.080	0.100	0.12
Entalpía específica/(kJ kg^{-1})	426.48	426.12	425.76

(La capacidad calorífica específica a presión constante es 0.7649 kJ K^{-1} kg^{-1}.)

(b) Calcular μ a 1.00 MPa y 350 K a partir de los siguientes datos (todos ellos referidos a 350 K).

p/MPa	0.80	1.00	1.2
Entalpía específica/(kJ kg^{-1})	461.93	459.12	456.15

(La capacidad calorífica específica a presión constante es 1.0392 kJ K^{-1} kg^{-1}.)

3.27 Se divide un recipiente cilíndrico de volumen total fijo en tres secciones S_1, S_2 y S_3. Las secciones S_1 y S_2 están separadas por un émbolo adiabático, mientras que S_2 y S_3 están separadas por un émbolo diatérmico (conductor del calor). Los émbolos pueden deslizarse a lo largo de las paredes sin rozamiento. Cada sección del cilindro contiene 1.00 mol de un gas ideal diatómico. Inicialmente la presión del gas en las tres secciones es 1.00 bar y la temperatura 298 K. En S_1 el gas se calienta lentamente hasta que la temperatura del gas en S_3 alcanza los 348 K. Hallar la temperatura final, la presión, el volumen y la variación de energía interna de cada sección. Determinar la energía total suministrada al gas en S_1.

3.28 Resolver el Problema 3.27 para el caso en que ambos émbolos sean (a) adiabáticos, (b) diatérmicos.

3.29 Se somete un gas que obedece la ecuación de estado $p(V - b) = nRT$ a una expansión Joule-Thomson. La temperatura ¿aumentará, disminuirá o se mantendrá constante?

3.30 Un gas obedece la ecuación de estado $V_m = RT/p + aT^2$ y su capacidad calorífica a presión constante viene dada por $C_{p,m} = A + BT + Cp$, donde a, A, B y C son constantes independientes de T y p. Obtener expresiones para (a) el coeficiente de Joule-Thomson y (b) la capacidad calorífica a volumen constante del gas

4 El Segundo Principio: los conceptos

La dirección del proceso espontáneo

4.1 Dispersión de la energía

4.2 Entropía

4.3 Variaciones de entropía en algunos procesos concretos

4.4 El Tercer Principio de la Termodinámica

4.5 Cómo alcanzar temperaturas muy bajas

Un planteamiento basado en el sistema

4.6 Las energías de Helmholtz y Gibbs

4.7 Energías de Gibbs molares estándar

Ideas clave

Lecturas adicionales

Ejercicios

Problemas

El propósito de este capítulo es justificar el origen de la espontaneidad de los cambios físicos y químicos. Se examinan dos procesos simples y se demuestra que se puede definir y medir una propiedad, la entropía, que es útil para estudiar cuantitativamente los procesos espontáneos. El capítulo también introduce una importante magnitud termodinámica derivada, la energía de Gibbs. La introducción de la energía de Gibbs permite expresar la espontaneidad de un proceso en función de las magnitudes del sistema (en lugar de tener que considerar variaciones de entropía del sistema y del medio). La energía de Gibbs permite predecir también el trabajo máximo distinto al de expansión que se puede realizar en un proceso.

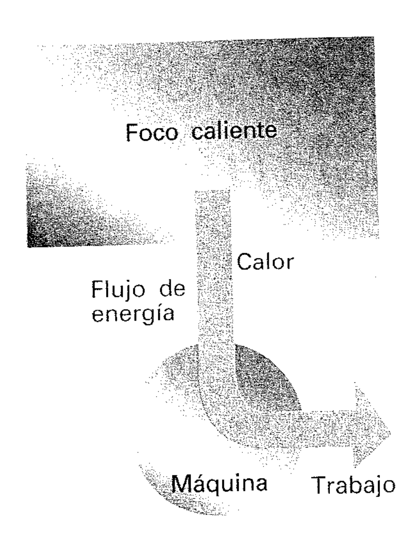
Algunas cosas ocurren de forma natural; otras no. Un gas se expande para ocupar todo el volumen posible, un cuerpo se enfría a la temperatura de sus alrededores y una reacción química avanza en una dirección y no en la otra. Alguna característica del universo determina la dirección **espontánea** del cambio, entendiendo por tal la dirección en la que no se precisa la realización de un trabajo para que el cambio se produzca. *Podemos* confinar un gas en un pequeño volumen, podemos enfriar un objeto con un refrigerador y *podemos* hacer que algunas reacciones se inviertan (como en la electrólisis del agua). No obstante, ninguno de esos procesos tiene lugar espontáneamente; todos ellos se han producido mediante la realización de un trabajo.

El **Segundo Principio de la Termodinámica** refleja la existencia de dos clases de procesos, los espontáneos y los no espontáneos. Se han planteado diferentes enunciados de este principio, todos ellos equivalentes, entre los que destaca el de Kelvin:

> **No es posible un proceso en el que el único resultado sea la absorción de calor de un foco y su conversión completa en trabajo.**

Por ejemplo, se ha demostrado que es imposible construir una máquina como la presentada en la Fig. 4.1, en la que se extrae calor de un foco caliente y se transforma completamente en trabajo. Todas las máquinas reales tienen una fuente caliente y un sumidero frío y actúan de forma que siempre ceden cierta cantidad de calor al foco frío, que no podrá transformase en trabajo. El enunciado de Kelvin es una generalización de otra observación cotidiana: nunca se ha visto que

una pelota que está en reposo sobre una superficie se eleve espontáneamente. El ascenso espontáneo de la pelota sería equivalente a la transformación de calor de la superficie en trabajo.



4.1 El enunciado de Kelvin del Segundo Principio niega la posibilidad de que tenga lugar el proceso mostrado aquí, en el que el calor se transforma completamente en trabajo sin que se produzca ningún otro cambio. El proceso no contradice el Primer Principio puesto que se conserva la energía.

La dirección del proceso espontáneo

¿Qué determina la dirección del proceso espontáneo? No es la energía total del sistema aislado. El primer principio de la termodinámica nos dice que en todo proceso la energía se conserva y, puesto que no podemos contradecir este principio, no es posible que todo tienda hacia un estado de menor energía: la energía total de un sistema aislado es constante.

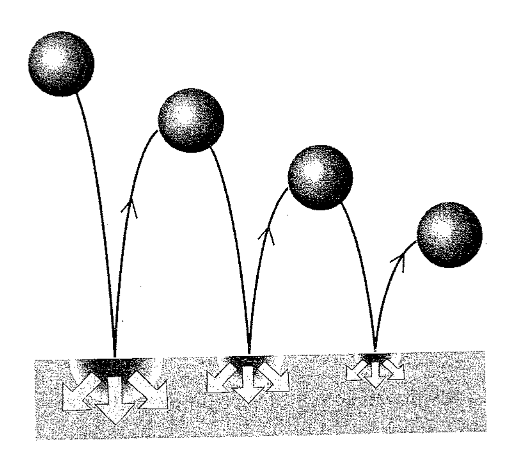
¿No será que es la energía del sistema de trabajo la que tiende a un mínimo? Existen dos observaciones que nos indican que eso no es cierto. En primer lugar, un gas ideal que se expande espontáneamente contra el vacío mantiene su energía interna constante en el proceso. En segundo lugar, si la energía de un sistema debiera disminuir durante un proceso espontáneo, la energía del medio debería incrementarse en la misma cuantía (por el Primer Principio). El incremento de energía del medio es un proceso tan espontáneo como la disminución de energía del sistema.

Cuando se produce un proceso, la energía total de un sistema aislado permanece constante pero se reparte en diferentes formas. ¿Podría darse el caso, por tanto, de qué la dirección del proceso estuviera relacionada con la distribución de la energía? Veremos que esta idea es la clave y que *un proceso (cambio) espontáneo siempre va acompañado por una dispersión de la energía hacia una forma más desordenada.*

4.1 Dispersión de la energía

El papel de la distribución de la energía puede ilustrarse analizando el comportamiento de una pelota (el sistema a estudiar) botando en el suelo (el medio). La pelota no se vuelve a elevar al mismo nivel después de cada bote debido a que hay pérdidas inelásticas en los materiales de la pelota y el suelo (esto es, la transformación de la energía cinética del movimiento global de la pelota en energía de movimiento térmico). La dirección del proceso espontáneo es hacia un estado en el que la pelota está en reposo con toda su energía degradada en movimiento térmico de los átomos del suelo virtualmente infinito (Fig. 4.2).

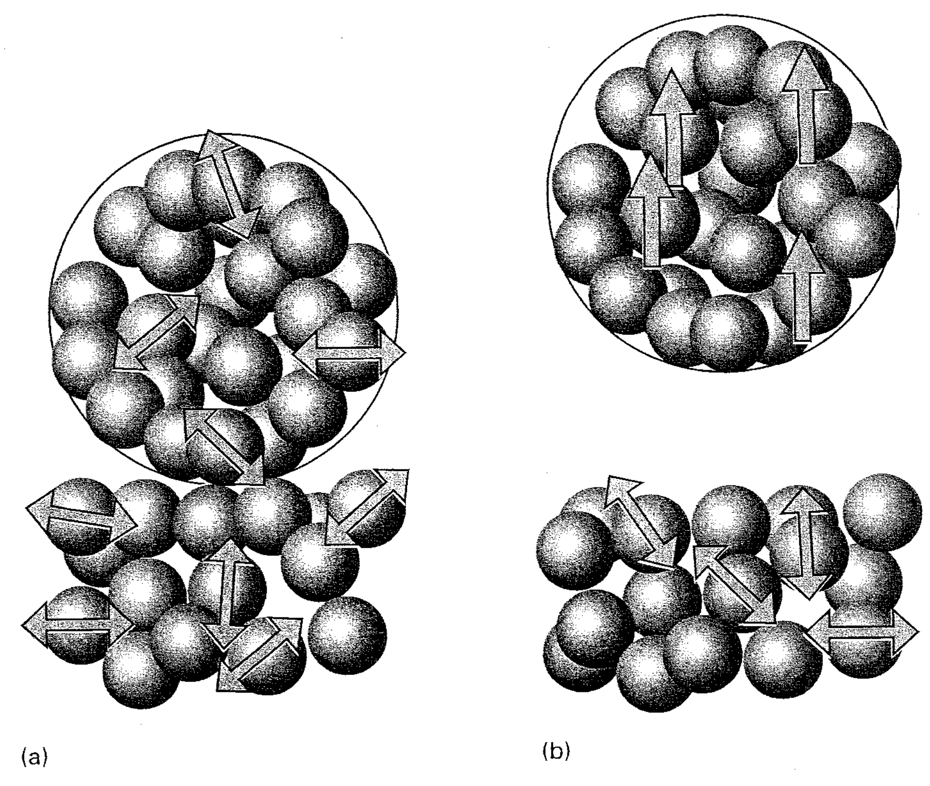
Nunca se ha observado que una pelota colocada sobre un suelo caliente empiece a botar sola. Para que empiece a botar, deberá ocurrir algo bastante especial. En primer lugar, parte del movimiento térmico de los átomos del suelo deberá acumularse en un único y pequeño objeto, la pelota. Esta acumulación requiere una localización espontánea de energía de la miríada de vibraciones de los átomos del suelo en un número de átomos mucho menor que constituyen la pelota (Fig. 4.3). Además, mientras que el movimiento térmico es desordenado, para que la pelota se eleve todos sus átomos deben moverse en la misma dirección. La localización de un movimiento al azar en un movimiento ordenado es tan improbable que podemos descartarlo por virtualmente imposible.[1]



4.2 Dirección espontánea del proceso de una pelota botando en el suelo. En cada bote se disipa parte de su energía en el movimiento térmico de los átomos del suelo y esa energía se dispersa. El proceso inverso no se ha observado nunca en una escala macroscópica.

Parece que hemos encontrado el indicador del proceso espontáneo: se busca la dirección del proceso que conduce a la dispersión más caótica de la energía total de un sistema aislado. Esta definición explica la dirección del proceso de la pelota botando, puesto que su energía se disipa en forma de movimiento térmico de los átomos del suelo. El proceso inverso no es espontáneo, ya que es muy improbable que se reorganice la distribución caótica de energía para dar lugar a un movimiento uniforme localizado. Un gas no se contrae espontáneamente ya que, para hacerlo, el movimiento caótico de sus moléculas debería trasladarlas a todas a la misma región del recipiente; el proceso opuesto, la expansión espontánea, es la consecuencia natural del incremento de desorden. Un objeto no se calienta

1 Ocurre en una escala mucho menor en forma de fluctuaciones de posición conocidas como movimiento browniano.



4.3 Interpretación molecular de la irreversibilidad enunciada por el Segundo Principio. (a) Una pelota colocada sobre una superficie caliente; los átomos están sometidos a un movimiento térmico (vibración caótica en este caso), tal como indican las flechas. (b) Para que la pelota se eleve, parte del movimiento vibracional al azar deberá transformarse en un movimiento direccional ordenado. Tal transformación es muy improbable.

más que el medio espontáneamente puesto que es muy improbable que el empuje de los átomos que vibran al azar en el medio pueda conducir a la acumulación de un exceso de movimiento térmico en el objeto. El proceso opuesto, la propagación de la energía del objeto en el medio como movimiento térmico es una consecuencia natural del caos.

Puede parecer desconcertante que el incremento de desorden pueda justificar la formación de sustancias tan ordenadas como cristales y proteínas. Sin embargo, a su debido tiempo veremos que estas estructuras organizadas pueden surgir como energía y materia dispersa. De hecho, veremos que el incremento de desorden explica el cambio en todas sus formas.

4.2 Entropía

El Primer Principio de la Termodinámica nos ha llevado a la introducción de la energía interna U. La energía interna es una función de estado que nos permite evaluar si un proceso es factible: sólo pueden ocurrir aquellos procesos en los que la energía interna de un sistema aislado permanece constante. El principio que se utiliza para identificar el indicador del proceso espontáneo, el Segundo Principio de la Termodinámica, puede expresarse también sobre la base de otra función de estado, la entropía S. Veremos que la entropía (que definiremos dentro de poco, pero que es una medida del desorden molecular de un sistema) nos permite conocer si se puede alcanzar un estado a partir de otro mediante un proceso espontáneo. El Primer Principio utiliza la energía interna para identificar los procesos permitidos; el Segundo Principio utiliza la entropía para identificar los procesos *espontáneos* de entre los procesos *permitidos*.

El **Segundo Principio** de la Termodinámica puede enunciarse haciendo uso de la entropía:

La entropía de un sistema aislado aumenta cuando se realiza un proceso espontáneo:

$$\Delta S_{tot} > 0 \quad (1)$$

siendo S_{tot} la entropía total del sistema y el medio. Los procesos termodinámicamente irreversibles (como el enfriamiento de un cuerpo hasta la temperatura del medio o la expansión libre de los gases) son procesos espontáneos, por lo que deben ir acompañados de un incremento de entropía.

(a) Definición termodinámica de entropía

La definición termodinámica de la entropía se centra en la variación de entropía dS que resulta de un cambio físico o químico (en general, como resultado de un "proceso"). La definición está basada en la idea de que el cambio en la amplitud de la dispersión de la energía hacia una forma desordenada depende de la cantidad de energía transferida en forma de calor. Como ya se ha mencionado, el calor estimula el movimiento desordenado en el medio. El trabajo, que estimula el movimiento ordenado de los átomos en el medio, no modifica el grado de desorden y, por tanto, no modifica la entropía.

La definición termodinámica de la entropía se basa en la expresión

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \qquad [2]$$

Para una cambio mensurable entre dos estados i y f, la expresión se integra según

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T} \qquad (3)$$

Esto es, para calcular la diferencia de entropía entre dos estados cualesquiera de un sistema, se debe encontrar un camino *reversible* que los una e integrar el calor suministrado en cada etapa del camino dividido por la temperatura a la que se ha suministrado el calor.

Interpretación molecular 4.1 En un sistema a temperatura elevada, las moléculas están muy desorganizadas, tanto en lo que respecta a sus posiciones como a la ocupación de sus estados energéticos accesibles de traslación, rotación y vibración. Una pequeña transferencia adicional de energía provocará un aumento de desorden relativamente pequeño, igual que un estornudo en una calle con mucho tráfico apenas se nota. Por el contrario, las moléculas de un sistema a baja temperatura tienen acceso a un número muy inferior de estados de energía (a $T = 0$, sólo es accesible el estado más bajo), de forma que la misma cantidad de calor tiene un gran efecto sobre el grado de desorden, igual que un estornudo en una silenciosa biblioteca puede ser muy molesto. Así, la variación de entropía relacionada con la transferencia de una cantidad dada de calor será mayor si la transferencia se realiza a un cuerpo frío que si se realiza a un cuerpo caliente. Este argumento sugiere que la variación de entropía debe ser inversamente proporcional a la temperatura a la que se produce la transferencia, como indica la Ec. 2.

De acuerdo con la Ec. 2, si el calor transferido se expresa en joules y la temperatura en kelvins, las unidades de la entropía son joules por kelvin ($J\ K^{-1}$). La entropía molar, la entropía dividida por la cantidad de sustancia, se expresa en joules por kelvin y por mol ($J\ K^{-1}\ mol^{-1}$), las mismas unidades de la constante de los gases R y las capacidades caloríficas molares.

Ejemplo 4.1 Cálculo de la variación de entropía en la expansión isotérmica de un gas ideal

Calcular la variación de entropía de una muestra de gas ideal cuando se expande isotérmicamente desde un volumen V_i a un volumen V_f.

Método La definición de entropía nos indica que debemos hallar el calor absorbido en un camino reversible entre los estados inicial y final planteados, sin hacer caso de la forma

real en que tiene lugar el proceso. El hecho de que la expansión sea isotérmica introduce una simplificación, ya que la temperatura es constante y se puede extraer de la integral de la Ec. 3. El calor absorbido durante una expansión reversible isotérmica de un gas ideal puede calcularse a partir de la relación $\Delta U = q + w$ y $\Delta U = 0$, lo que implica que $q = -w$ para cualquier proceso y, por tanto, $q_{rev} = -w_{rev}$ para un proceso reversible. El trabajo realizado en una expansión reversible isotérmica se calculó en la Sección 2.3 (Ec. 2.13).

Respuesta Puesto que la temperatura es constante, la Ec. 3 se transforma en

$$\Delta S = \frac{1}{T}\int_i^f dq_{rev} = \frac{dq_{rev}}{T}$$

De la Ec. 2.13, sabemos que

$$q_{rev} = -w_{rev} = nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

Por lo que, sustituyendo se tiene

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

Comentario Como ilustración de esta fórmula, cuando se dobla el volumen de 1.00 mol de un gas ideal a una temperatura constante cualquiera,

$$\Delta S = (1.00 \text{ mol}) \times (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times \ln 2 = +5.76 \text{ J K}^{-1}$$

Autoevaluación 4.1 Calcular la variación de entropía que se produce al variar isotérmicamente la presión de un gas ideal desde p_i a p_f.

[$\Delta S = nR \ln (p_i/p_f)$]

La definición dada en la Ec. 2 puede utilizarse para plantear una expresión para la variación de entropía del medio ΔS_{medio}. Consideremos una transferencia infinitesimal de calor dq_{medio} hacia el medio. Si el medio se toma como un recipiente de volumen constante,[2] el calor que se le suministre coincidirá con la variación de su energía interna, dU_{medio}. La energía interna es una función de estado y, por tanto, dU_{medio} es una diferencial exacta. Como ya vimos, estas propiedades implican que dU_{medio} es independiente de cómo se haya realizado el proceso y, en particular, es independiente de sí el proceso es reversible o irreversible. Al coincidir con dU_{medio}, se pueden aplicar las mismas consideraciones a dq_{medio}. Por tanto, se puede modificar la definición de entropía dada en la Ec. 2 y escribir

$$dS_{medio} = \frac{dq_{medio,\,rev.}}{T_{medio}} = \frac{dq_{medio}}{T_{medio}} \tag{4}$$

Además, puesto que la temperatura del medio es constante cualquiera que sea el cambio, para un cambio mensurable

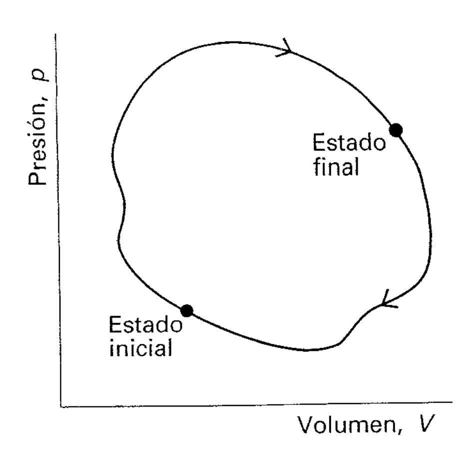
$$\Delta S_{medio} = \frac{q_{medio}}{T_{medio}} \tag{5}$$

Es decir, independientemente de cómo se haya producido el proceso en el sistema, la variación de entropía del medio puede calcularse dividiendo el calor transferido por la temperatura a la que se ha realizado la transferencia.

La Ec. 5 hace que sea muy sencillo calcular la variación de entropía del medio que acompaña a cualquier proceso. Por ejemplo, en un proceso adiabático, $q_{medio} = 0$, por lo que

$$\Delta S_{medio} = 0 \tag{6}$$

2 Alternativamente, podemos considerar que el medio se mantiene a presión constante, en cuyo caso debemos igualar dq_{medio} y dH_{medio}.



4.4 En un ciclo termodinámico, la variación total de una función de estado (desde el estado inicial al estado final y posterior vuelta al estado inicial) es nula.

Esta expresión es válida aunque tenga lugar un proceso, reversible o irreversible, siempre que no se formen puntos calientes localizados en el medio. Es decir, es cierta en tanto en cuanto el medio permanezca en equilibrio interno. Si se forman puntos calientes localizados, la energía localizada puede dispersarse espontáneamente y generar un incremento de entropía.

Ilustración

Para calcular la variación de entropía del medio cuando se forma 1.00 mol de H_2O (l) a partir de sus elementos en condiciones estándar a 298 K, se puede usar el valor $\Delta H^{\ominus} = -286$ kJ de la Tabla 2.6. El calor liberado es absorbido por el medio, en este caso a presión constante, por lo que $q_{\text{medio}} = +286$ kJ. Así,

$$\Delta S_{\text{medio}} = \frac{2.86 \times 10^5 \text{ J}}{298 \text{ K}} = +959 \text{ J K}^{-1}$$

Esta reacción extremadamente exotérmica produce una cesión de calor al medio, incrementando su entropía.

Autoevaluación 4.2 Calcular la variación de entropía del medio cuando se forma 1.00 mol de N_2O_4 (g) a partir de 2.00 moles de NO_2 (g) en condiciones estándar a 298 K.

[-192 J K^{-1}]

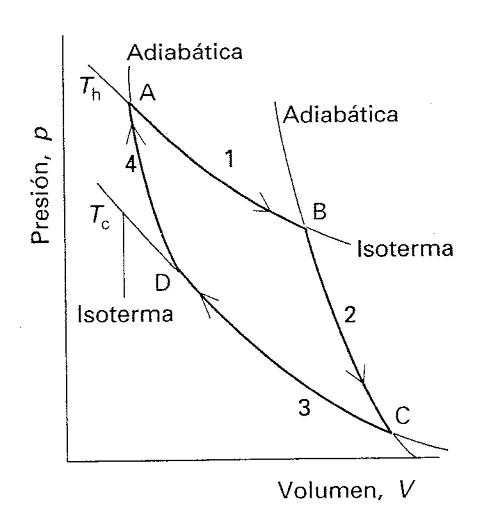
(b) La entropía como función de estado

La entropía es una función de estado. Para probar esta afirmación necesitamos demostrar que la integral de dS es independiente del camino. Para conseguir esto, es suficiente probar que la integral de la Ec. 2 a lo largo de un ciclo arbitrario es nula, ya que este resultado garantiza que la entropía es la misma en los estados inicial y final del sistema, sea cual sea el camino recorrido entre ellos (Fig. 4.4). Así pues, necesitamos demostrar que

$$\oint \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = 0 \tag{7}$$

donde el símbolo $\oint$ indica integración a lo largo de un camino cerrado.

Para probar la Ec. 7, consideremos inicialmente el especial **ciclo de Carnot** mostrado en la Fig. 4.5. El ciclo de Carnot, llamado así en memoria del ingeniero francés Sadi Carnot, está formado por cuatro etapas:



4.5 Estructura básica de un ciclo de Carnot. La etapa 1 es una expansión reversible isotérmica a la temperatura T_h. La etapa 2 es una expansión adiabática reversible en la que la temperatura disminuye desde T_h hasta T_c. La etapa 3 es una compresión isotérmica reversible a T_c, que es seguida por una compresión adiabática reversible que devuelve el sistema a su estado inicial.

1. Expansión isotérmica reversible desde A hasta B a T_h; la variación de entropía es q_h/T_h, donde q_h es el calor suministrado al sistema desde un foco caliente. En esta etapa, q_h es positivo.
2. Expansión adiabática reversible desde B hasta C. El sistema no intercambia calor, por lo que la variación de entropía es nula. Durante esta expansión, la temperatura cae desde T_h hasta T_c, que es la temperatura del foco frío.
3. Compresión isotérmica reversible desde C hasta D a T_c. Se cede calor al foco frío; la variación de entropía es q_c/T_c; en esta expresión q_c es negativo.
4. Compresión adiabática reversible desde D hasta A. El sistema no intercambia calor, por lo que la variación de entropía es nula. La temperatura se incrementa desde T_c a T_h.

La variación total de entropía en todo el ciclo es

$$\oint dS = \frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c}$$

No obstante, en la *Justificación 4.1* se demostrará que

$$\frac{q_h}{q_c} = -\frac{T_h}{T_c} \tag{8}$$

De la sustitución de esta relación en la ecuación anterior resulta un cero en el término de la derecha, que es lo que intentábamos probar.

Justificación 4.1

Como se explica en el Ejemplo 4.1, para un gas ideal:

$$q_h = nRT_h \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \qquad q_c = nRT_c \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

A partir de las relaciones entre la temperatura y el volumen deducidas para un proceso adiabático (Ec. 2.34):

$$V_A T_h^c = V_D T_c^c \qquad V_C T_c^c = V_B T_h^c$$

La multiplicación de la primera de estas expresiones por la segunda da

$$V_A V_C T_h^c T_c^c = V_D V_B T_h^c T_c^c$$

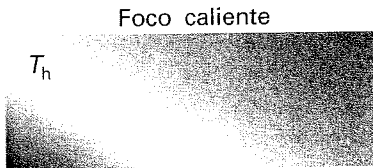
que puede simplificarse a

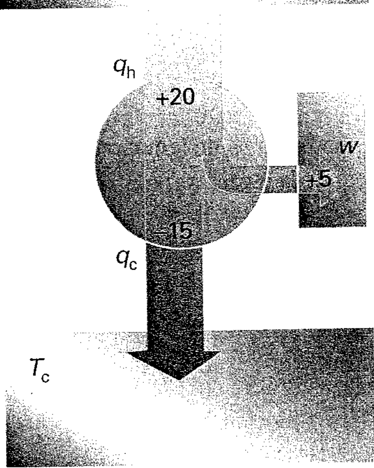
$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C}$$

Sustituyendo,

$$q_c = nRT_c \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right)$$

de donde se obtiene fácilmente la Ec. 8.





4.6 Supongamos que se suministra una energía q_h (por ejemplo, 20 kJ) a la máquina y que se cede q_c desde la máquina (por ejemplo, −15 kJ), cantidad que se pierde en el foco frío. El trabajo realizado por la máquina es igual a $q_h + q_c$ (por ejemplo, 20 kJ + (−15 kJ) = 5 kJ). El rendimiento se define como el trabajo realizado dividido por el calor suministrado desde el foco caliente.

Necesitamos comprobar ahora que se puede llegar a la misma conclusión trabajando con cualquier sustancia, que no debe ser necesariamente un gas ideal. Para hacer esto, definamos el **rendimiento**, ε, de una máquina térmica:

$$\varepsilon = \frac{\text{trabajo realizado}}{\text{calor absorbido}} = \frac{|w|}{q_h} \qquad [9]$$

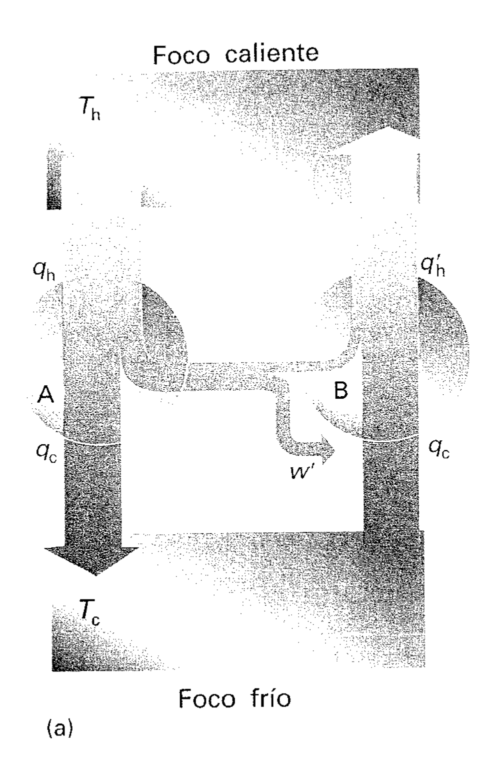
La definición implica que, cuanto mayor es el trabajo realizado para un suministro de calor dado desde el foco caliente, mayor es el rendimiento de la máquina. La definición se puede expresar en función únicamente de las transferencias de calor, puesto que (como se muestra en la Fig. 4.6) el trabajo realizado por la máquina es la diferencia entre el calor suministrado por el foco caliente y el cedido al foco frío:

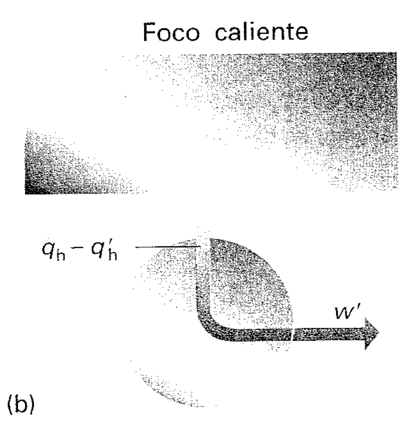
$$\varepsilon = \frac{q_h + q_c}{q_h} = 1 + \frac{q_c}{q_h} \qquad (10)$$

(Recordar que $q_c < 0$.) Para una máquina de Carnot resulta

$$\varepsilon_{rev} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \qquad (11)$$

De acuerdo con el Segundo Principio de la Termodinámica podemos afirmar que *todas las máquinas reversibles tienen el mismo rendimiento*, independientemente de su construcción. Para ver si este enunciado es cierto, consideremos dos máquinas reversibles acopladas que funcionan entre los mismos focos (Fig. 4.7). Las sustancias de trabajo y los detalles de construcción de las máquinas son totalmente arbitrarios. Inicialmente, supongamos que la máquina A tiene un rendimiento superior a la máquina B y que se fijan los controles de forma que la máquina B absorba una cantidad de calor q_c del foco frío y ceda una cierta cantidad de calor al foco caliente. Puesto que el rendimiento de la máquina A es superior al de la B, no se necesita todo el trabajo producido por A para realizar ese proceso, por lo que





4.7 (a) La demostración de la equivalencia de los rendimientos de todas las máquinas reversibles que trabajan entre los mismos focos caloríficos está basada en los flujos energéticos indicados en este esquema. (b) El efecto neto del proceso es la conversión completa de calor en trabajo sin intervención del foco frío: este resultado contradice el enunciado de Kelvin del segundo principio.

la diferencia será trabajo útil. El resultado neto es que el foco frío permanece inalterado, se ha producido un trabajo y el foco caliente ha transferido una cierta cantidad de energía. Este resultado contradice el enunciado de Kelvin del segundo principio, puesto que se ha convertido completamente calor en trabajo. Haciendo una interpretación molecular, el movimiento térmico desordenado del foco caliente se ha transformado en un movimiento ordenado característico del trabajo. Puesto que la conclusión contradice a la experiencia, debe ser falsa la suposición inicial de que las máquinas A y B pueden tener rendimientos diferentes. Por consiguiente, la relación entre los calores transferidos y las temperaturas (Ec. 11) debe ser también independiente de la sustancia de trabajo y la Ec. 8 será válida siempre, cualquiera que sea la sustancia implicada en el ciclo de Carnot.

Para completar la argumentación, se puede demostrar que, en una primera aproximación, cualquier ciclo reversible puede descomponerse en un conjunto de ciclos de Carnot (Fig. 4.8). Esta aproximación se convierte en exacta si los ciclos individuales llegan a ser infinitesimales. La variación de entropía en cada ciclo individual es nula (como se ha demostrado anteriormente), por lo que la suma de las variaciones de entropía de todos los ciclos será también cero. No obstante, en el interior del ciclo global la variación de entropía de cualquier camino se anula con la del camino compartido con el ciclo vecino. De esta forma, se anulan todas las variaciones de entropía exceptuando las que corresponden al perímetro del ciclo global. Esto es,

$$\sum_{\text{todo}} \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \sum_{\text{perímetro}} \frac{q_{\text{rev}}}{T} = 0$$

En el límite de ciclos infinitesimales, los bordes que no se anulan de los ciclos de Carnot resiguen exactamente el ciclo original, y la suma se convierte en una integral. La Ec. 7 surge inmediatamente. Este resultado implica que dS es una diferencial exacta y, por tanto, que S es una función de estado.

(c) La temperatura termodinámica

Consideremos que disponemos de una máquina que trabaja reversiblemente entre un foco caliente a una temperatura T_h y un foco frío a una temperatura T_c; a partir de la Ec. 11 podemos escribir

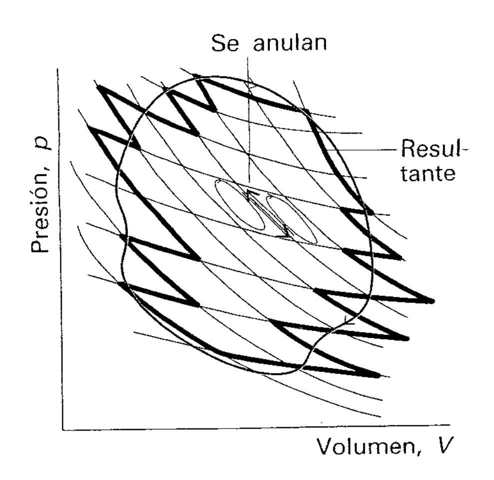
$$T = (1 - \varepsilon)T_h \tag{12}$$

Esta expresión permitió definir a Kelvin la **escala termodinámica de temperatura** basándose en el rendimiento de una máquina térmica. El cero de la escala corresponde a un rendimiento de Carnot unidad. El tamaño del grado es totalmente arbitrario, pero en la **escala Kelvin** se define asignando a la temperatura del punto triple del agua el valor exacto 273.16 K. Así, si la máquina térmica tiene un foco caliente en el punto triple del agua, la temperatura del foco frío (el objeto que vamos a medir) se halla midiendo el rendimiento de la máquina. Este resultado es independiente de la sustancia de trabajo.

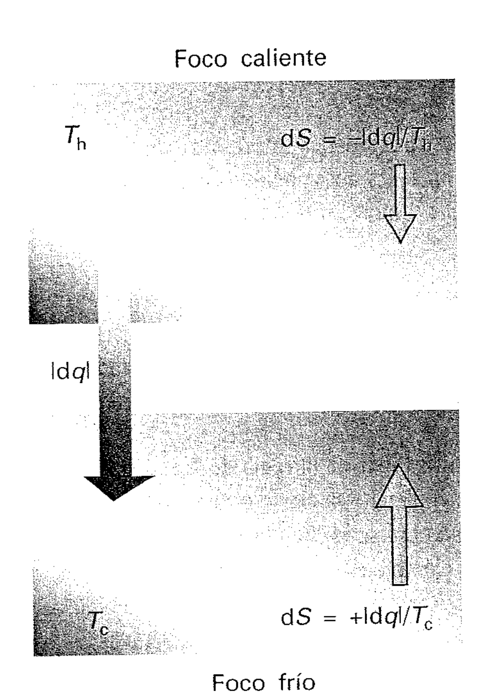
Un dato adicional a considerar es que, como vimos en la Sección 2.2c, el calor transferido puede ser medido, en principio, mecánicamente (en función de la localización de un peso). Así pues, es posible, al menos teóricamente, utilizar la distancia recorrida por el peso para medir la temperatura. La definición de Kelvin de la escala termodinámica de temperatura introduce la medida de temperatura mediante un planteamiento puramente mecánico.

(d) La desigualdad de Clausius

Hasta ahora hemos verificado que la entropía tal como se ha definido en la Ec. 2 es una función de estado. Vamos a intentar comprobar ahora que la entropía es un indicador de proceso espontáneo, ya que se cumple que d$S_{\text{tot}} \geq 0$ para *cualquier* proceso espontáneo.



4.8 Un ciclo cualquiera puede descomponerse en pequeños ciclos de Carnot. La coincidencia es exacta en el límite de ciclos infinitesimalmente pequeños. Los caminos se anulan en el interior del conjunto y únicamente influye el perímetro, que se aproxima mejor al ciclo real cuanto mayor es el número de ciclos. Puesto que la variación de entropía en cada uno de los ciclos es nula, la integral de la entropía a lo largo del perímetro también será cero.



4.9 Cuando el foco caliente cede energía en forma de calor, su entropía disminuye. Cuando la misma cantidad de energía entra en el foco frío, su entropía se incrementa en una cantidad mayor. Se ha producido un incremento global de la entropía y el proceso es espontáneo. El tamaño de las flechas refleja la magnitud relativa de las variaciones de entropía.

Consideremos un sistema en contacto térmico y mecánico con el medio a la misma temperatura, T. El sistema y el medio no están necesariamente en equilibrio mecánico (por ejemplo, un gas puede estar a una presión mayor que la del medio). Cualquier cambio de estado viene acompañado por una variación de entropía del sistema dS, y del medio dS_{medio}. Teniendo en cuenta que el proceso puede ser irreversible, la entropía total se incrementará cuando se produzca un proceso de ese tipo en el sistema, por lo que se puede escribir

$$dS + dS_{medio} \geq 0, \quad \text{o } dS \geq -dS_{medio}$$

(La igualdad se aplica si el proceso es reversible.) La Ec. 5 indica que $dS_{medio} = -dq/T$, siendo dq el calor transferido desde el sistema durante el proceso (es decir, $dq_{medio} = -dq$, puesto que el calor que entra en el sistema proviene del medio) por lo que, para cualquier proceso

$$dS \geq \frac{dq}{T} \tag{13}$$

Esta expresión se conoce como la **desigualdad de Clausius.**

Supongamos que el sistema está aislado del medio. En este caso, $dq = 0$ y la desigualdad de Clausius implica que

$$dS \geq 0 \tag{14}$$

Ésta es exactamente la característica que necesitábamos para que la entropía fuera un indicador de la espontaneidad de un proceso y nos dice que, en un sistema *aislado la entropía del sistema* no puede disminuir cuando tiene lugar un proceso espontáneo.

Podemos ilustrar el contenido de la desigualdad de Clausius con dos sencillos ejemplos. Primero, supongamos que un sistema experimenta un proceso adiabático irreversible. En este caso, $dq = 0$ y, de acuerdo con la Ec. 13, $dS \geq 0$. Es decir, para este tipo de proceso espontáneo se ha incrementado la entropía del sistema. Puesto que no existe flujo de calor hacia el medio, su entropía permanece constante y $dS_{medio} = 0$. Así, la entropía total del sistema y su medio obedece la relación $dS_{tot} \geq 0$.

Consideremos ahora una expansión isotérmica irreversible de un gas ideal. Como vimos en el Ejemplo 4.1, para un proceso de este tipo $dq = -dw$ (puesto que $dU = 0$). Si el gas se expande libremente contra el vacío no se realiza trabajo y $dw = 0$, lo que implica que también $dq = 0$. Así, de acuerdo con la desigualdad de Clausius $dS \geq 0$. Analicemos el medio. No se ha transferido calor al medio, por lo que $dS_{medio} = 0$. El resultado final es que en este proceso también se cumple $dS_{tot} \geq 0$.

Otro tipo de proceso irreversible es el enfriamiento espontáneo. Consideremos una transferencia de energía en forma de calor dq desde un sistema –el foco caliente– a la temperatura T_h a otro sistema –el foco frío– a la temperatura T_c (Fig. 4.9). Cuando $|dq|$ abandona el foco caliente, la entropía del foco varía en $-|dq|/T_h$ (disminución). Cuando entra $|dq|$ en el foco frío, su entropía varía en $+|dq|/T_c$ (incremento). La variación total de entropía es:

$$dS = \frac{|dq|}{T_c} - \frac{|dq|}{T_h} = |dq|\left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h}\right) \tag{15}$$

que es positiva (puesto que $T_h \geq T_c$). Así, el enfriamiento (transferencia de calor desde caliente a frío) es espontáneo, como ya conocíamos experimentalmente. Si las temperaturas de los dos sistemas coinciden, $dS_{tot} = 0$: los dos sistemas se encuentran en equilibrio térmico.

4.3 Variaciones de entropía en algunos procesos concretos

Vamos a estudiar cómo se calcula la variación de entropía que acompaña a una serie de procesos simples.

(a) La entropía de una transición de fase a la temperatura de transición

Puesto que cuando una sustancia funde o hierve se produce un cambio en el nivel de orden molecular, cabe esperar que la transición vaya acompañada por una variación de entropía. Por ejemplo, cuando se evapora una sustancia, una fase compacta se transforma en un gas, fase apreciablemente dispersa, y cabe esperar que la entropía de la sustancia se incremente considerablemente. La entropía de una sustancia sólida se incrementa cuando se funde para dar un líquido y también se incrementa cuando la fase líquida se transforma en gas.

Consideremos un sistema y su medio a la temperatura de transición normal T_{trs}, definida como la temperatura en la que dos fases están en equilibrio a 1 atm. Esta temperatura es 0°C (273 K) para el hielo en equilibrio con agua líquida a 1atm y 100°C (373 K) para el agua en equilibrio con su vapor a 1 atm. A la temperatura de transición, cualquier transferencia de calor entre el sistema y el medio es reversible, puesto que las dos fases en el sistema están en equilibrio. Teniendo en cuenta que a presión constante $q = \Delta_{trs}H$, la variación de la entropía molar[3] del sistema es

$$\Delta_{trs}S = \frac{\Delta_{trs}H}{T_{trs}} \qquad (16)$$

Si la transición de fase es exotérmica ($\Delta_{trs}H < 0$, como en la congelación o la condensación), la variación de entropía es negativa. Esta disminución de entropía es consistente con el incremento de orden que se produce en el sistema cuando se forma un sólido a partir de un líquido. Si la transición es endotérmica ($\Delta_{trs}H > 0$, como en la fusión), la variación de entropía es positiva, lo que es consistente con un incremento de desorden en el sistema. Fusión y vaporización son procesos endotérmicos, por lo que ambos van acompañados de sendos incrementos de entropía del sistema. Este incremento es consistente con la idea de que los líquidos son más desordenados que los sólidos y los gases lo son más que los líquidos. En la Tabla 4.1 se recogen algunas entropías de transición experimentales.

En la Tabla 4.2 se presentan con más detalle entropías estándar de vaporización de diferentes líquidos en sus puntos de ebullición. Una característica interesante de los datos recogidos es que un amplio conjunto de líquidos presenta aproximadamente la misma entropía de vaporización estándar (alrededor de 85 J K^{-1} mol^{-1}): esta observación empírica es la denominada **regla de Trouton**.

Interpretación molecular 4.2 La justificación de la regla de Trouton cabe buscarla en que normalmente se genera un incremento comparable de desorden cuando se evapora un líquido y se forma un gas. En este caso, cabe esperar que todos los líquidos tengan una entropía estándar de vaporización similar.

Los líquidos que presentan desviaciones significativas de la regla de Trouton son aquellos en los que sus moléculas están organizadas siguiendo un cierto orden. En tales casos, se produce un cambio mayor en el desorden al evaporarse el líquido que el que tiene lugar cuando lo hace un líquido menos ordenado. Un ejemplo es el agua, en la que la elevada entropía de vaporización refleja la existencia de una estructura en el líquido debida a los puentes de hidrógeno. Los puentes de hidrógeno tienden a organizar las moléculas en el líquido de forma que están menos al azar que, por ejemplo, las moléculas del sulfuro de hidrógeno líquido (que no presenta enlaces de hidrógeno).

El metano presenta una entropía de vaporización anormalmente baja. Parte de la justificación es que la entropía del propio gas es ligeramente baja (186 J K^{-1} mol^{-1} a 298 K); la entropía del N_2 en las mismas condiciones es 192 J K^{-1} mol^{-1}. Como veremos en el Capítulo 19, las moléculas ligeras son difíciles de excitar en rotación; como resultado, sólo unos po-

3 Recordemos de la Sección 2.7 que $\Delta_{trs}H$ es una variación de entalpía por mol de sustancia, por lo que $\Delta_{trs}S$ también es una cantidad molar.

Tabla 4.1* Entropías estándar (y temperaturas) de transiciones de fase $\Delta_{trs}S^{\ominus}$ / (J K^{-1} mol^{-1})

	Fusión (a T_f)	Vaporización (a T_{eb})
Argón, Ar	14.17 (a 83.8 K)	74.53 (a 87.3 K)
Benceno, C_6H_6	38.00 (a 279 K)	87.19 (a 353 K)
Agua, H_2O	22.00 (a 273.15 K)	109.0 (a 373.15 K)
Helio, He	4.8 (a 1.8 K y 30 bar)	19.9 (a 4.22 K)

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos* al final del volumen.

Tabla 4.2* Entropías de vaporización estándar de líquidos

	$\Delta_{vap}H^{\ominus}$/(kJ mol^{-1})	θ_{eb}/°C	$\Delta_{vap}S^{\ominus}$/(J K^{-1} mol^{-1})
Benceno	+30.8	80.1	+87.2
Tetracloruro de carbono	+30.00	76.7	+85.8
Ciclohexano	+30.1	80.7	+85.1
Sulfuro de hidrógeno	+18.7	−60.4	+87.9
Metano	+8.18	−161.5	+73.2
Agua	+40.7	100.0	+109.1

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos*.

cos estados de rotación son accesibles a temperatura ambiente y el desorden asociado con la población de los estados de rotación es bajo.

Ejemplo 4.2 Uso de la regla de Trouton

Predecir la entalpía de vaporización molar estándar del bromo sabiendo que hierve a 59.2°C.

Método Debemos juzgar si es posible alguna organización estructural anómala de la fase líquida o alguna anomalía en la fase gas. Si no existe ninguna, está permitido utilizar la regla de Trouton en la forma

$$\Delta_{vap}H^{\ominus} = T_{eb} \times (85\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}})$$

Respuesta No existen enlaces por puente de hidrógeno en el bromo líquido y Br_2 es una molécula pesada que es poco probable que presente un comportamiento inusual en fase gas, por lo que parece seguro utilizar la regla de Trouton. La sustitución de los datos da

$$\Delta_{vap}H^{\ominus} = (332.4\ \mathrm{K}) \times (85\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}) = +\ 28\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

El valor experimental es +29.45 kJ mol^{-1}.

Autoevaluación 4.3 Predecir la entalpía de vaporización del etano en su punto de ebullición, −88.6°C

[+16 kJ mol^{-1}]

(b) La expansión de un gas ideal

En el Ejemplo 4.1 hemos establecido que la variación de entropía de un gas ideal que se expande isotérmicamente de V_i a V_f es

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \qquad (17)°$$

Puesto que S es una función de estado, esta expresión es válida tanto si el proceso es reversible como si es irreversible.

Si la variación es reversible, la variación de entropía en el medio (que se encuentra en equilibrio térmico y mecánico con el sistema) debe ser tal que dé $\Delta S_{tot} = 0$. Así, en este caso la variación de entropía del medio coincide con la expresión de la Ec. 17 cambiada de signo. Si la expansión ocurre libre ($w = 0$) e irreversiblemente y la temperatura permanece constante, entonces $q = 0$. En consecuencia, $\Delta S_{medio} = 0$ y la variación total de entropía viene dada por la Ec. 17.

(c) Variación de la entropía con la temperatura

La Ec. 3 puede emplearse para calcular la entropía de un sistema a la temperatura T_f, si se conoce la entropía a una temperatura T_i y el calor suministrado para cambiar la temperatura de un valor al otro:

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T} \tag{18}$$

Nos interesaremos particularmente en las variaciones de entropía cuando el sistema está sometido a presión constante (la atmosférica) durante el calentamiento. Entonces, de la definición de capacidad calorífica a presión constante (Ec. 2.27),

$$dq_{rev} = C_p\, dT$$

siempre que el sistema no realice trabajo distinto al de expansión. En consecuencia, a presión constante,

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_i^f \frac{C_p dT}{T} \tag{19}$$

Se aplica la misma expresión a volumen constante, pero sustituyendo C_p por C_V. Si C_p es independiente de la temperatura en el intervalo de temperatura de trabajo, se tiene

$$S(T_f) = S(T_i) + C_p \int_i^f \frac{dT}{T} = S(T_i) + C_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) \tag{20}$$

Si se calienta a volumen constante se obtiene una expresión similar.

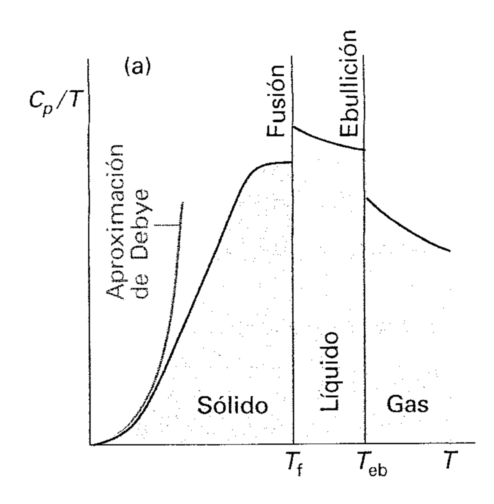
Ejemplo 4.3 Cálculo de una variación de entropía

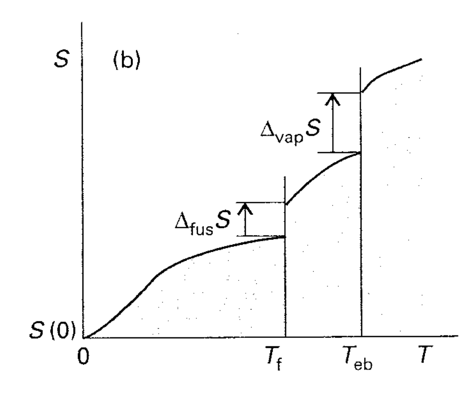
Calcular la variación de entropía que se produce cuando argón a 25°C y 1.00 atm introducido en un recipiente de 500 cm^3 de volumen se deja expandir hasta 1000 cm^3 y simultáneamente se calienta a 100°C.

Método Puesto que S es una función de estado, somos libres para escoger el camino más conveniente desde el estado inicial. Un camino posible es una expansión isotérmica reversible hasta el volumen final, seguida de un calentamiento reversible a volumen constante hasta la temperatura final. La variación de entropía en la primera etapa viene dada por la Ec. 17 y la de la segunda etapa, suponiendo que C_p sea independiente de la temperatura, por la Ec. 20 (con C_V en lugar de C_p). En ambos casos necesitamos conocer n, la cantidad de gas, que podemos calcular mediante la ecuación de estado de gas ideal y los datos del estado inicial. La capacidad calorífica a volumen constante puede obtenerse a partir del valor de $C_{p,m}$ de la Tabla 2.6 y la relación $C_{p,m} - C_{V,m} = R$.

Respuesta La cantidad de Ar presente (de $n = pV/RT$) es 0.0204 moles. La variación de entropía en la primera etapa (expansión de 500 cm^3 a 1000 cm^3 a 298 K) es

$$\Delta S = nR \ln 2.00 = +\,0.118 \text{ J K}^{-1}$$





4.10 Determinación de la entropía a partir de datos de capacidad calorífica. (a) Variación de C_p/T con la temperatura para una muestra. (b) La entropía, que es igual al área existente bajo la curva superior hasta la correspondiente temperatura, más la entropía correspondiente a cada cambio de fase pasado.

La variación de entropía en la segunda etapa, desde 298 K a 373 K a volumen constante, es

$$\Delta S = (0.0204\ \text{mol}) \times (12.48\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}) \times \ln\left(\frac{373\ \text{K}}{298\ \text{K}}\right) = +0.057\ \text{J K}^{-1}$$

La variación total de entropía, suma de estos dos procesos, es $\Delta S = +0.175\ \text{J K}^{-1}$.

Autoevaluación 4.4 Calcular la variación de entropía cuando la misma muestra inicial se comprime a 50.0 cm^3 y se enfría a −25°C

[−0.44 J K^{-1}]

(d) La medida de la entropía

La entropía de un sistema a temperatura T se puede relacionar con la entropía a $T = 0$ midiendo su capacidad calorífica C_p a diferentes temperaturas y evaluando la integral de la Ec. 19. Deberá añadirse la entropía de transición ($\Delta_{trs}H/T_{trs}$) para toda transición de fase que se produzca entre $T = 0$ y la temperatura de trabajo. Por ejemplo, si una sustancia funde a T_f y hierve a T_{eb}, su entropía por encima de su temperatura de ebullición viene dada por

$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_f} \frac{C_p(\text{s})\,dT}{T} + \frac{\Delta_{fus}T}{T_f} + \int_{T_f}^{T_{eb}} \frac{C_p(1)\,dT}{T} + \frac{\Delta_{vap}H}{T_{eb}} + \int_{T_{eb}}^{T} \frac{C_p(1)\,dT}{T} \qquad (21)$$

Todas las magnitudes requeridas, excepto $S(0)$, pueden medirse calorimétricamente y las integrales pueden evaluarse gráficamente o, como suele hacerse hoy en día, ajustando los datos a una función polinómica e integrando analíticamente. En la Fig. 4.10 se ilustran los procedimientos: el área bajo la curva C_p/T frente a T es la integral requerida. Puesto que $dT/T = d\ln T$, un procedimiento alternativo consistiría en evaluar el área bajo la gráfica C_p frente a $\ln T$.

Un problema relacionado con la medida de la entropía es la dificultad de medir las capacidades caloríficas cerca de $T = 0$. Existen buenos razonamientos teóricos que permiten asumir que cuando T es baja la capacidad calorífica es proporcional a T^3 (ver Sección 11.1c), siendo esta dependencia la base de la **extrapolación de Debye**. En este método, C_p se mide a temperaturas lo más bajas posibles y se ajusta una curva de forma aT^3 a los datos. Este ajuste permite determinar el valor de a, y se considera que la expresión $C_p = aT^3$ es válida hasta $T = 0$.

Ilustración

Se ha calculado la entropía molar estándar del nitrógeno gas a 25°C a partir de los siguientes datos:

	$S_m^\ominus$ / (J K^{-1} mol^{-1})
Extrapolación de Debye	1.92
Integración, desde 10 K hasta 35.61 K	25.25
Transición de fase a 35.61 K	6.43
Integración, desde 35.61 K hasta 63.14 K	23.38
Fusión a 63.14 K	11.42
Integración, desde 63.14 K hasta 77.32 K	11.41
Vaporización a 77.32 K	72.13
Integración, desde 77.32 K hasta 298 K	39.20
Corrección de no idealidad[4]	0.92
	Total 192.06

4 Ver Sección 20.5.

Por tanto,

$$S_m^{\ominus}(298.15\ K) = S_m^{\ominus}(0) + 192.1\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$$

Ejemplo 4.4 Cálculo de la entropía a bajas temperaturas

La capacidad calorífica molar a presión constante de un cierto sólido a 10 K es 0.43 J K^{-1} mol^{-1}. ¿Cuál es su entropía molar a esa temperatura?

Método Puesto que la temperatura es suficientemente baja, podemos considerar que la capacidad calorífica varía con la temperatura según aT^3, por lo que podremos utilizar la Ec. 19 para calcular la entropía a la temperatura T en función de la entropía a $T = 0$ y la constante a. Al realizar la integración, se observa que podemos expresar el resultado en función de la capacidad calorífica a la temperatura T, lo que implica que se pueden utilizar directamente los datos para calcular la entropía.

Respuesta La integración a resolver es

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{aT^3\,dT}{T} = S(0) + a\int_0^T T^2\,dT = S(0) + \tfrac{1}{3}aT^3$$

No obstante, puesto que la capacidad calorífica a la temperatura T es aT^3,

$$S(T) = S(0) + \tfrac{1}{3}C_p(T)$$

de donde se deduce que

$$S_m(10\ K) = S_m(0) + 0.14\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$$

Autoevaluación 4.5 Cuando la temperatura es baja, en los metales existe también una contribución de los electrones a la capacidad calorífica que resulta proporcional a T. Hallar su contribución al valor de la entropía a bajas temperaturas.

[$S(T) = S(0) + C_p(T)$]

4.4 El Tercer Principio de la Termodinámica

A $T = 0$, desaparece toda la energía del movimiento térmico y en un cristal perfecto todos los átomos o iones están uniformemente distribuidos en una red regular. La ausencia de desorden espacial y movimiento térmico sugiere que tales materiales tienen entropía nula. Esta conclusión es consistente con la interpretación molecular de la entropía, puesto que $S = 0$ si existe sólo una forma de ordenar las moléculas.

(a) El teorema del calor de Nernst

La observación termodinámica que resulta consistente con la idea de que la entropía de un conjunto ordenado de moléculas es cero a $T = 0$ se conoce como **teorema del calor de Nernst**:

> **La variación de entropía que acompaña a cualquier transformación física o química tiende a cero cuando la temperatura tiende a cero: $\Delta S \to 0$ para $T \to 0$.**

Como ejemplo de evidencia experimental de esta ley, consideremos la entropía de transición de azufre ortorrómbico S (α) a azufre monoclínico S (β), que puede calcularse a partir de la entalpía de transición (−402 J mol^{-1}) y la temperatura de transición (369 K):

$$\Delta_{trs}S = S_m(\alpha) - S_m(\beta) = \frac{(-402\ J\ mol^{-1})}{369\ K} = -1.09\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$$

Las dos entropías individuales pueden determinarse también midiendo las capacidades caloríficas desde $T = 0$ a $T = 369$ K. Se tiene que

$$S_m(\alpha) = S_m(\alpha, 0) + 37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$
$$S_m(\beta) = S_m(\beta, 0) + 38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Estos dos valores implican que, en la temperatura de transición,

$$\Delta_{trs}S = S_m(\alpha, 0) - S_m(\beta, 0) - 1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Comparando este valor con el presentado anteriormente, se puede concluir que

$$S_m(\alpha, 0) - S_m(\beta, 0) \approx 0$$

en buen acuerdo con el teorema.

Del teorema de Nernst se deduce que, si se adscribe arbitrariamente el valor cero a las entropías de los elementos en su forma cristalina perfecta a $T = 0$, todos los compuestos cristalinos perfectos tienen también una entropía cero a $T = 0$ (puesto que la variación de entropía que acompaña a la formación de los compuestos es cero, al igual que la entropía de todas las transformaciones realizadas esa temperatura). Así, puede asignarse a todos los cristales perfectos una entropía cero a $T = 0$. Esta conclusión se recoge en el **Tercer Principio de la Termodinámica**:

> **Si la entropía de cada elemento en su estado más estable a $T = 0$ se toma como cero, entonces todas las sustancias tienen una entropía positiva que puede ser cero a $T = 0$, y que se hace cero para todas las sustancias que sean cristales perfectos, incluyendo compuestos.**

Nótese que un estado que no sea un cristal perfecto, como el estado superfluido del He (Sección 6.3c), está incluido en la frase inicial.

Se debe destacar también que el Tercer Principio no plantea que las entropías *sean* cero a $T = 0$: simplemente indica que todos los materiales perfectos tienen la misma entropía a esa temperatura. Desde el punto de vista de la termodinámica, considerar cero este valor común es un simple convenio. No obstante, la interpretación molecular de la entropía implica que $S = 0$ a $T = 0$.

Tabla 4.3* Entropías estándar de Tercer Principio a 298 K

	$S_m^\ominus/(\text{J K}^{-1}\text{ mol}^{-1})$
Sólidos:	
Grafito, C (s)	5.7
Diamante, C (s)	2.4
Sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (s)	360.2
Yodo, I_2 (s)	116.1
Líquidos:	
Benceno, C_6H_6 (l)	173.3
Agua, H_2O (l)	69.9
Mercurio, Hg (l)	76.0
Gases:	
Metano, CH_4 (g)	186.3
Dióxido de carbono CO_2 (g)	213.7
Hidrógeno, H_2 (g)	130.7
Helio, He (g)	126.2
Amoniaco, NH_3 (g)	192.3

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos*.

(b) Entropías de tercer principio

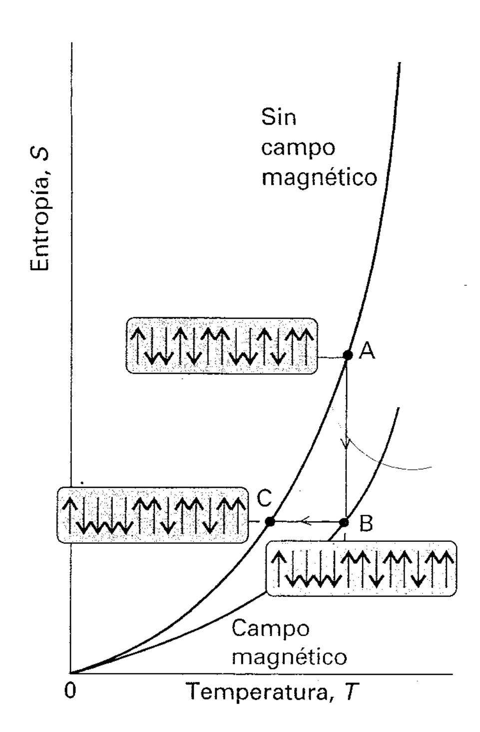
A partir de ahora consideraremos $S(0) = 0$ para los cristales perfectos. Las entropías calculadas aplicando ese convenio se llaman **entropías de tercer principio** (a menudo, simplemente "entropías estándar"). Cuando una sustancia está en su estado estándar a la temperatura T, la entropía estándar (Tercer Principio) se simboliza por $S^\ominus(T)$. En la Tabla 4.3 se presenta una lista de valores a 298 K.

Se define la entropía estándar de reacción $\Delta_r S^\ominus$, al igual que la entalpía de reacción estándar, como la diferencia entre las entropías molares de los productos puros separados y los reactivos puros separados a la temperatura de trabajo, estando todos ellos en su estado estándar:

$$\Delta_r S^\ominus = \sum_{\text{Productos}} \nu S_m^\ominus - \sum_{\text{Reactivos}} \nu S_m^\ominus \qquad (22a)$$

En esta expresión cada término está ponderado por el correspondiente coeficiente estequiométrico. De una manera más formal, utilizando la notación introducida en la Ec. 2.41,

$$\Delta_r S^\ominus = \sum_J \nu_J S_m^\ominus(J) \qquad (22b)$$



4.11 Se utiliza la técnica de desmagnetización adiabática para alcanzar temperaturas muy bajas. La curva superior muestra la variación de la entropía de un sistema paramagnético en ausencia de un campo aplicado. La curva inferior muestra la variación de entropía cuando se aplica un campo y se ordenan los imanes electrónicos. La etapa de magnetización isotérmica es entre A y B; la etapa de desmagnetización adiabática (a entropía constante) es desde B a C.

Ilustración

Para calcular la entropía estándar de la reacción $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ a 25°C, utilizamos los datos de la Tabla 2.6 de la *Sección de datos* para escribir

$$\Delta_r S^{\ominus} = S^{\ominus}_m(H_2O, l) - \{S^{\ominus}_m(H_2, g) + \tfrac{1}{2}S^{\ominus}_m(O_2, g)\}$$
$$= 69.9 - \{130.7 + \tfrac{1}{2}(205.0)\}\ J\ K^{-1}\ mol^{-1} = -163.3\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$$

El valor negativo es consistente con la conversión de dos gases en un líquido compacto.

Autoevaluación 4.6 Calcular la entropía de reacción estándar de la combustión del metano a dióxido de carbono y agua líquida a 25°C.

[$-243\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$]

4.5 Cómo alcanzar temperaturas muy bajas

El récord mundial de bajas temperaturas ha quedado establecido cerca de los 20 nK. Los gases se pueden enfriar por debajo de su temperatura de inversión mediante expansiones Joule-Thomson, lo que permite alcanzar temperaturas inferiores a los 4 K (punto de ebullición del helio) evaporando helio líquido mediante bombeo rápido a través de tubos de gran diámetro. Con este sistema se han alcanzado temperaturas cercanas a 1 K, pero a temperaturas inferiores el helio es demasiado poco volátil para que el procedimiento sea efectivo; además, la fase superfluida comienza a interferir en el proceso de enfriamiento bloqueando progresivamente el aparato.

El método empleado para alcanzar temperaturas muy bajas es la **desmagnetización adiabática**. En ausencia de un campo magnético, los electrones desapareados de un material paramagnético están orientados al azar pero, en presencia de un campo magnético, existen más espines β ($m_s = -\frac{1}{2}$; estos términos se analizan en la Sección 12.8) que espines α ($m_s = +\frac{1}{2}$). Desde un punto de vista termodinámico, la aplicación de un campo magnético disminuye la entropía de una muestra (Fig. 4.11), en otras palabras, a una temperatura determinada, la entropía de una muestra es inferior cuando se aplica el campo que cuando no se aplica.

Una muestra de material paramagnético, como los complejos metálicos *d* o *f*, se enfría hasta cerca de 1 K utilizando helio líquido. Se ha utilizado sulfato octahidratado de Gadolinio (III), $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, aprovechando que el ion gadolinio tiene varios electrones desapareados y está separado de sus alrededores por una esfera de coordinación de moléculas de H_2O de hidratación. La muestra se somete a un fuerte campo magnético mientras está envuelta en helio líquido para asegurar el contacto térmico con el foco frío. Esta etapa de magnetización es isotérmica y la muestra cede calor a medida que los espines electrónicos adoptan su estado de menor energía (AB en la Fig. 4.11). En este momento se corta el contacto térmico entre la muestra y los alrededores extrayendo el helio mediante bombeo y se anula el campo magnético. Esta etapa es adiabática y de hecho reversible, pasando el estado del sistema desde B hasta C. Al final de esta etapa la muestra es la misma que en A, pero ahora con una menor entropía. En ausencia de campo magnético, esta menor entropía corresponde a una menor temperatura. El resultado final es que la desmagnetización adiabática ha enfriado la muestra.

Se pueden alcanzar temperaturas aún más bajas si se utilizan los espines nucleares (que también actúan como pequeños imanes) en lugar de los electrónicos, como en la técnica de **desmagnetización adiabática nuclear**. Ésta ha sido la técnica empleada para alcanzar el actual récord mundial (con cobre).

Un planteamiento basado en el sistema

La entropía es la magnitud fundamental para el estudio de la dirección de los procesos naturales pero, para utilizarla, necesitamos analizar las variaciones tanto del sistema como del medio. Hemos visto que siempre resulta muy sencillo calcular la variación de entropía del medio y vamos a ver ahora si es posible idear un método simple para contabilizar esta contribución automáticamente. Este planteamiento permite fijar nuestra atención en el sistema y simplifica el estudio. Es, además, la base de todas las aplicaciones de la termodinámica química que seguirán posteriormente.

4.6 Las energías de Helmholtz y Gibbs

Consideremos un sistema en equilibrio térmico con el medio a la temperatura T. Cuando se produce un cambio en el sistema que comporta transferencia de energía en forma de calor entre el sistema y el medio, la desigualdad de Clausius, Ec.13, nos dice:

$$\mathrm{d}S - \frac{\mathrm{d}q}{T} \geq 0 \tag{23}$$

Esta desigualdad se puede desarrollar de dos maneras en función de las condiciones (de volumen o presión constantes) bajo las que se realiza el proceso.

Consideremos primero la transferencia de calor a volumen constante. En este caso, en ausencia de trabajo distinto al de expansión, podemos escribir $\mathrm{d}q_V = \mathrm{d}U$; por tanto,

$$\mathrm{d}S - \frac{\mathrm{d}U}{T} \geq 0 \tag{24}$$

La importancia de la desigualdad escrita de esta manera es que *expresa el criterio para el cambio espontáneo únicamente en función de las funciones de estado del sistema*. La desigualdad se modifica fácilmente a

$$T\mathrm{d}S \geq \mathrm{d}U \quad \text{(V constante, sin trabajo distinto al de expansión)} \tag{25}$$

Si, además, la energía interna ($\mathrm{d}U = 0$) o la entropía es constante ($\mathrm{d}S = 0$), esta expresión se transforma en, respectivamente,

$$\mathrm{d}S_{U,V} \geq 0 \qquad \mathrm{d}U_{S,V} \leq 0 \tag{26}$$

donde los subíndices indican las magnitudes que se mantienen constantes.

La Ec. 26 expresa el criterio de proceso espontáneo en función de magnitudes del sistema. La primera desigualdad indica que, en un sistema a volumen y energía interna constantes (como un sistema aislado), la entropía aumenta en un proceso espontáneo. Esta relación es en esencia del enunciado del Segundo Principio. La segunda igualdad es menos obvia, ya que nos indica que si la entropía y el volumen de un sistema son constantes, entonces la energía interna debe disminuir en un proceso espontáneo. No se debe interpretar este criterio como una tendencia del sistema a evolucionar hacia una menor energía. Se trata de una contribución de la entropía disfrazada ya que se debe tener en cuenta que si la entropía del sistema no varía, en el proceso deberá producirse un incremento en la entropía del medio, lo que sólo se puede conseguir si el sistema cede energía en forma de calor disminuyendo su energía interna.

Cuando se transfiere calor a presión constante en ausencia de trabajo distinto al de expansión, podemos escribir $\mathrm{d}q_p = \mathrm{d}H$ y obtener

$$T\mathrm{d}S \geq \mathrm{d}H \quad \text{(p constante, sin trabajo distinto al de expansión)} \tag{27}$$

Si además la entalpía o la entropía son constantes, la desigualdad se transforma en, respectivamente,

$$\mathrm{d}S_{H,p} \geq 0 \qquad \mathrm{d}H_{S,p} \leq 0 \tag{28}$$

Las interpretaciones de estas desigualdades son similares a las de la Ec. 26. La entropía del sistema a presión constante debe aumentar si la entalpía permanece constante (condiciones en las que no varía la entropía del medio). Alternativamente, la entalpía debe disminuir si la entropía del sistema es constante, condiciones en las que debe producirse un aumento de entropía en el medio.

Puesto que las Ecs. 25 y 27 tienen la forma $dU - TdS \leq 0$ y $dH - TdS \leq 0$, respectivamente, se pueden expresar de una manera más sencilla introduciendo dos nuevas magnitudes termodinámicas. Una es la **energía de Helmholtz**, A, definida como

$$A = U - TS \qquad [29]$$

La otra es la **energía de Gibbs**, G:

$$G = H - TS \qquad [30]$$

En estas dos definiciones, todos los símbolos se refieren al sistema.

Cuando el estado de un sistema cambia a temperatura constante, las dos funciones varían según:

$$\text{(a)}\ dA = dU - TdS \qquad \text{(b)}\ dG = dH - TdS \qquad (31)$$

Si introducimos las Ec. 25 y 27, respectivamente, obtenemos los criterios del cambio espontáneo

$$dA_{T,V} \leq 0 \qquad dG_{T,p} \leq 0 \qquad (32)$$

Estas desigualdades son las conclusiones más importantes obtenidas en la termodinámica química. Se desarrollan en las siguientes secciones y capítulos.

(a) Algunos comentarios sobre la energía de Helmholtz

Un cambio en un sistema a temperatura y volumen constantes es espontáneo si $dA_{T,V} \leq 0$. Es decir, un proceso en estas condiciones es espontáneo si da lugar a una disminución en la energía de Helmholtz. Si el camino es factible, estos sistemas se desplazan espontáneamente hacia estados de menor A. El criterio de equilibrio, que se aplica cuando no tiende a ocurrir ni el proceso directo ni el inverso, es

$$dA_{T,V} = 0 \qquad (33)$$

A menudo, las expresiones $dA = dU - TdS$ y $dA < 0$ se interpretan en términos energéticos. Un valor negativo de dU y uno positivo de TdS darán lugar a un valor negativo de dA. Esta observación sugiere que la tendencia de un sistema a desplazarse hacia una menor A es el resultado de su tendencia a desplazarse hacia una menor energía interna y una mayor entropía. Sin embargo, esta interpretación es falsa (aunque es una buena regla para recordar la expresión de dA) puesto que la tendencia a disminuir A es exclusivamente una consecuencia de la evolución hacia estados de mayor entropía total. *Los sistemas cambian espontáneamente si en el proceso se incrementa la entropía total del sistema y el medio, no si tienden a una menor energía interna.* La forma de dA puede dar la impresión de que los sistemas tienden a disminuir su energía, pero tal apreciación es engañosa: dS es la variación de entropía del sistema, $-dU/T$ es la variación de entropía del medio (siempre que el volumen del sistema sea constante) y su suma tiende a un máximo.

(b) Trabajo máximo

Un análisis un poco más profundo de A nos permite ver que es una magnitud más importante que un simple indicador de proceso espontáneo: la variación de la energía de Helmholtz nos da el trabajo máximo realizado en el proceso

$$dw_{max} = dA \qquad (34)$$

Es por este motivo que a A se la conoce por la "función de trabajo máximo" o, simplemente, la "función trabajo" (*Arbeit* significa trabajo en alemán; de ahí el símbolo A).

Justificación 4.2

Primero vamos a probar que un sistema realiza el máximo trabajo posible cuando trabaja reversiblemente (esta conclusión se demostró en la Sección 2.3e para la expansión de un gas ideal; ahora vamos a probar su validez universal). Combinando la desigualdad de Clausius $dS \geq dq/T$ expresada en la forma $TdS \geq dq$ con el Primer Principio, $dU = dq + dw$, se obtiene

$$dU \leq TdS + dw$$

(dU es menor que el término de la derecha debido a que hemos reemplazado dq por TdS que, en general, es mayor.) Reordenando esta expresión se tiene

$$dw \geq dU - TdS$$

De ahí se deduce que el valor más negativo del trabajo y, por tanto, la energía máxima que puede obtenerse en el sistema como trabajo, viene dada por

$$dw_{max} = dU - TdS$$

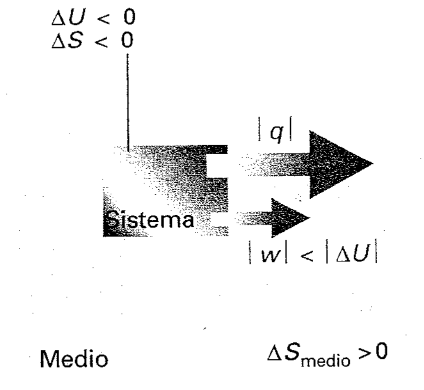
expresión que nos indica que este trabajo sólo se realiza cuando el camino se recorre reversiblemente (caso en el que se cumple la igualdad). Puesto que a temperatura constante $dA = dU - TdS$, podemos concluir que $dw_{max} = dA$.

Cuando en el sistema tiene lugar un cambio macroscópico, la Ec. 34 se transforma en

$$w_{max} = \Delta A \qquad (35)$$

siendo

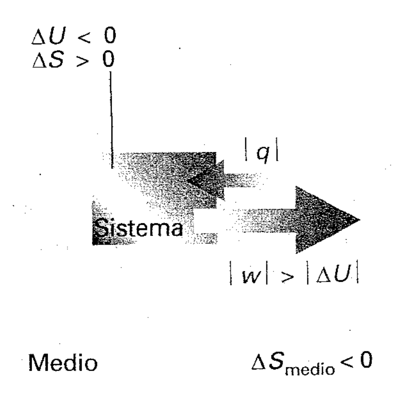
$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \qquad (36)$$



4.12 En un sistema no aislado del medio, el trabajo realizado puede no coincidir con la variación de energía interna. En estas condiciones, el proceso es espontáneo si, en conjunto, la entropía total del sistema aislado aumenta. En el proceso presentado aquí, la entropía del sistema disminuye y, puesto que es un proceso espontáneo, la entropía del medio debe aumentar, lo que implica que se debe producir una transferencia de energía en forma de calor desde el sistema al medio. Como resultado, se puede obtener un trabajo menor que $|\Delta U|$.

Esta expresión muestra que en algunos casos, dependiendo del signo del término $T\Delta S$, no toda la variación de energía interna está disponible para realizar un trabajo. Si la variación va acompañada de una disminución de entropía (del sistema), en cuyo caso $T\Delta S < 0$, el término de la derecha de esta ecuación es menos negativo que la propia ΔU y el trabajo máximo es menor que $|\Delta U|$. Para que el proceso sea espontáneo parte de la energía debe perderse en forma de calor, generando la cantidad suficiente de entropía en el medio que contrarreste la reducción de entropía del sistema (Fig. 4.12). En este caso, la naturaleza exige una tasa sobre la energía interna cuando ésta se convierte en trabajo. Éste es el origen de que A sea llamada también "energía libre de Helmholtz", ya que ΔA es la parte de la variación de la energía interna que es libre de transformarse en trabajo.

Interpretación molecular 4.3 Podemos dar otro enfoque de la relación entre el trabajo que un sistema puede realizar y la energía de Helmholtz, recordando que el trabajo es energía transferida al medio mediante un movimiento uniforme de los átomos. La expresión $A = U - TS$ puede interpretarse considerando que A es la energía interna total del sistema, U, menos una contribución que se acumula caóticamente (la cantidad TS). Puesto que la energía almacenada no puede utilizarse para conseguir un movimiento uniforme en el medio, sólo la parte de U que no está almacenada caóticamente, la cantidad $U - TS$, está en disposición de convertirse en trabajo.



4.13 En este proceso, la entropía del sistema aumenta; en estas condiciones es posible una cierta disminución de la entropía del medio. Es decir, el medio puede ceder al sistema parte de su energía en forma de calor. Esta energía puede serle devuelta en forma de trabajo. Como resultado, el trabajo realizado puede ser mayor que $|\Delta U|$.

Si la variación se produce con un aumento de entropía del sistema (en cuyo caso $T\Delta S > 0$), el término de la derecha de la Ec. 36 es más negativo que ΔU. En este caso, el trabajo máximo que puede obtenerse del sistema es mayor que $|\Delta U|$. La explicación de esta aparente paradoja debe buscarse en que el sistema no está aislado, por lo que puede absorber energía en forma de calor a la vez que realiza un trabajo. Puesto que la entropía del sistema aumenta, en un proceso espontáneo se puede permitir una reducción de la entropía del medio que no supere ese aumento. Así, el medio puede transferir una cierta cantidad de calor (no mayor que el valor de $T\Delta S$) que contribuya al trabajo realizado en el proceso (Fig. 4.13). La naturaleza actúa ahora reembolsando una tasa.

Ejemplo 4.5 Cálculo del trabajo máximo disponible

Cuando se oxida 1.00 mol de $C_6H_{12}O_6$ (glucosa) a dióxido de carbono y agua a 25°C de acuerdo con la ecuación

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l)$$

medidas calorimétricas dan $\Delta_r U^\ominus = -2808$ kJ mol^{-1} y $\Delta_r S^\ominus = +182.4$ J K^{-1} mol^{-1} a 25°C. ¿Qué parte de esa energía se puede extraer como (a) calor a presión constante, (b) trabajo?

Método Sabemos que el calor transferido a presión constante es igual a ΔH, por lo que necesitamos relacionar $\Delta_r H^\ominus$ con $\Delta_r U^\ominus$, que es el dato que nos dan. Para calcular esta relación suponemos que todos los gases son ideales y empleamos la Ec. 2.26 en la forma $\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta n_g RT$. Para el trabajo máximo realizable en el proceso utilizamos la Ec. 35.

Respuesta (a) Puesto que $\Delta n_g = 0$, sabemos que $\Delta_r H^\ominus = \Delta_r U^\ominus = -2808$ kJ mol^{-1}. Por tanto, a presión constante, la energía que podemos obtener en forma de calor es 2808 kJ mol^{-1}. (b) Puesto que $T = 298$ K, el valor de $\Delta_r A^\ominus$ es

$$\Delta_r A^\ominus = \Delta_r U^\ominus - T\Delta_r S^\ominus = -2862 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Por tanto, puede utilizarse la combustión de 1.00 mol de $C_6H_{12}O_6$ para producir hasta 2862 kJ de trabajo.

Comentario Como resultado de la variación positiva de entropía de la reacción (que es debida, parcialmente, a la generación de gran número de pequeñas moléculas a partir de una grande), el trabajo máximo realizable es superior a la variación de energía interna. El sistema puede extraer energía del medio (reduciendo su entropía) y utilizarla para producir trabajo.

Autoevaluación 4.7 Utilizando los datos de la Tabla 2.5, repetir el cálculo para la combustión de 1.00 mol de CH_4(g) en las mismas condiciones.

[$|q_p| = 890$ kJ, $|w_{max}| = 813$ kJ]

(c) Algunos comentarios sobre la energía de Gibbs

En química es más corriente la aplicación de la energía de Gibbs (la "energía libre") que la energía de Helmholtz puesto que, al menos en el laboratorio químico, estamos más interesados en procesos a presión constante que a volumen constante. El criterio $dG_{T,p} \leq 0$ aplicado en química nos lleva a plantear que, a temperatura y presión constantes, las reacciones químicas son espontáneas en la dirección que conlleva una disminución en la energía de Gibbs. Así, si queremos conocer si una reacción es espontánea, manteniendo constante la temperatura y la presión, evaluaremos la variación de energía de Gibbs. Si G disminuye a medida que progresa la reacción, entonces la reacción tiende espontáneamente a convertir los reactivos en productos. Si G aumenta, es la reacción opuesta la que es espontánea.

La existencia de reacciones endotérmicas espontáneas ilustra el papel de G. En tales reacciones, H aumenta, lo que indica que el sistema evoluciona espontáneamente hacia estados de mayor entalpía, y $dH > 0$. Puesto que la reacción es espontánea se debe cumplir que $dG < 0$, a pesar de que $dH > 0$; el resultado es que la entropía del sistema debe aumentar de manera que el término $T\,dS$ sea fuertemente positivo y supere a dH en $dG = dH - T\,dS$. Las reacciones endotérmicas están pues impulsadas por el incremento de la entropía del sistema, que supera la reducción de entropía del medio provocada por la existencia del flujo de calor hacia el sistema ($dS_{medio} = -dH/T$ a presión constante).

(c) Trabajo máximo distinto al de expansión

Un planteamiento para ΔG análogo a la interpretación de ΔA como trabajo máximo es el origen de su denominación alternativa, energía libre. En la *Justificación 4.3* se demuestra que, a temperatura y presión constantes, la variación de la energía de Gibbs da el trabajo máximo *distinto al de expansión*, w_e (donde "e" indica "extra"):

$$dw_{e,\,max} = dG \tag{37}$$

La expresión correspondiente para una variación mensurable es

$$w_{e,\,max} = \Delta G \tag{38}$$

Esta expresión, de la que más adelante veremos muchas aplicaciones, es particularmente útil para evaluar el trabajo eléctrico que se puede producir en pilas de combustible y pilas electroquímicas.

Justificación 4.3

Puesto que $H = U + pV$, en un proceso cualquiera,

$$dH = dq + dw + d(pV)$$

Cuando el proceso es reversible, $dw = dw_{rev}$ y $dq = dq_{rev} = T\,dS$, por lo cual

$$dG = T\,dS + dw_{rev} + d(pV) - T\,dS = dw_{rev} + d(pV)$$

El trabajo es un trabajo de expansión, que para un proceso reversible viene dado por $-p\,dV$, pero puede incluir también otros tipos de trabajo (por ejemplo, el trabajo eléctrico de impulsar electrones a través de un circuito o elevar una columna de líquido); denominamos a este trabajo distinto al de expansión w_e. Así, teniendo en cuenta que $d(pV) = p\,dV + V\,dp$,

$$dG = (-p\,dV + dw_{e,\,rev}) + p\,dV + V\,dp = dw_{e,\,rev} + V\,dp$$

Si el proceso se produce a presión constante (y también a temperatura constante), el último término desaparece y $dG = dw_{e,\,rev}$. Es decir, a temperatura y presión constante, $dw_{e,\,rev} = dG$. No obstante, puesto que el proceso es reversible, el trabajo realizado debe ser el máximo posible: es la Ec. 37.

Ejemplo 4.6. Cálculo del trabajo máximo distinto al de expansión para una reacción

¿Qué parte de la energía obtenida en la combustión de 1.00 mol de moléculas de glucosa en condiciones estándar a 37°C (temperatura de la sangre) es aprovechable para mantener la actividad muscular y nerviosa? La entropía estándar de la reacción es +182.4 J K^{-1} mol^{-1}.

Método El trabajo distinto al de expansión que se puede obtener en la reacción es igual a la variación de energía de Gibbs estándar de la reacción ($\Delta_r G^{\ominus}$, una magnitud que definiremos con precisión más adelante). Para calcular esta cantidad, es válido ignorar la depen-

dencia de la entalpía de reacción con la temperatura, obtener $\Delta_r H^\ominus$ a partir de la Tabla 2.5 y sustituir los datos en la expresión $\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus$.

Respuesta Puesto que la entalpía estándar de reacción es –2808 kJ mol^{-1}, se deduce que la energía estándar de reacción es

$$\Delta_r G^\ominus = -2808 \text{ kJ mol}^{-1} - (310 \text{ K}) \times (182.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = -2865 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Así, $w_{e,\,max} = -2865$ kJ para la combustión de 1 mol de moléculas de glucosa, lo que indica que la reacción se puede utilizar para obtener hasta 2865 kJ de trabajo distinto al de expansión.

Comentario Una persona de 70 kg de masa necesitaría realizar 2.1 kJ de trabajo para escalar verticalmente 3.0 m; por tanto, necesita un mínimo de 0.13 g de glucosa para completar el ejercicio (en la práctica significativamente más).

Autoevaluación 4.8 ¿Cuánto trabajo distinto al de expansión se puede obtener a partir de la combustión de 1.00 mol de CH_4(g) en condiciones estándar a 298 K? Utilizar $\Delta_r S^\ominus = -243$ J K^{-1} mol^{-1}.

[818 kJ]

4.7 Energías de Gibbs molares estándar

Se pueden combinar las entropías y entalpías de reacción estándar para obtener la **energía de Gibbs de reacción estándar** $\Delta_r G^\ominus$ (o "energía de Gibbs estándar de reacción"):

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus \qquad [39]$$

La energía de Gibbs de reacción estándar es la diferencia entre las energías de Gibbs molares de los productos y reactivos en sus estados estándar a la temperatura que se especifica para la reacción. Como en el caso de las entalpías de reacción estándar, es conveniente definir las **energías de Gibbs de formación estándar**, $\Delta_f G^\ominus$:

La energía de Gibbs de formación estándar es la energía de Gibbs estándar de la reacción de formación de un compuesto a partir de sus elementos en sus estados de referencia.

El estado de referencia de un elemento se definió en la Sección 2.7. Las energías de Gibbs de formación estándar de los elementos en su estado de referencia son cero, puesto que su formación es una reacción "nula". En la Tabla 4.4 se presenta una selección de valores de compuestos. A partir de esos valores, resulta fácil obtener la energía de Gibbs de reacción estándar, introduciendo la combinación apropiada:

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_{\text{Productos}} \nu\Delta_f G^\ominus - \sum_{\text{Reactivos}} \nu\Delta_f G^\ominus \qquad (40a)$$

con cada término ponderado por el correspondiente coeficiente estequiométrico. Utilizando la notación formal introducida en la Sección 2.7,

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_J \nu_J \Delta_f G^\ominus(\mathrm{J}) \qquad (40b)$$

Ilustración

Para calcular la energía de Gibbs estándar de la reacción $CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ a 25°C, se escribe

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_f G^\ominus(CO_2, g) - \{\Delta_f G^\ominus(CO, g) + \tfrac{1}{2}\Delta_f G^\ominus(O_2, g)\}$$
$$= -394.4 - \{(-137.2) + \tfrac{1}{2}(0)\} \text{ kJ mol}^{-1} = -257.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabla 4.4* Energías de Gibbs de formación estándar a 298 K

	$\Delta_f G^\ominus$/(kJ mol^{-1})
Diamante, C (s)	+2.9
Benceno, C_6H_6 (l)	+124.3
Metano, CH_4 (g)	–50.7
Dióxido de carbono, CO_2 (g)	–394.4
Agua, H_2O (l)	–237.1
Amoniaco, NH_3 (g)	–16.5
Cloruro sódico, NaCl (s)	–384.1

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos*.

Autoevaluación 4.9 Calcular la energía de Gibbs de reacción estándar para la combustión del $CH_4(g)$ a 298 K.

[−818 kJ mol^{-1}]

Una de las posibles maneras de determinar valores de energías de Gibbs es realizando medidas calorimétricas (directas de ΔH y a través de las capacidades caloríficas para S). Pueden obtenerse también a partir de constantes de equilibrio (Capítulo 9) y medidas electroquímicas (Capítulo 10), o pueden ser calculadas utilizando datos obtenidos en medidas espectroscópicas (Capítulo 20). La información se recoge en las Tablas 2.5 y 2.6 de la *Sección de datos*; no obstante, determinaremos energías de Gibbs al analizar las herramientas cuando se necesiten para obtener alguna información adicional sobre las reacciones u otros procesos de interés químico.

Ideas clave

- ☐ Enunciado de Kelvin del Segundo Principio de la Termodinámica

La dirección del proceso espontáneo

4.1 Dispersión de la energía
- ☐ espontaneidad y aumento del desorden
- ☐ caída en el desorden como fuerza impulsora del cambio

4.2 Entropía
- ☐ Segundo Principio ($\Delta S_{tot} > 0$)
- ☐ definición termodinámica de la entropía
- ☐ variación de la entropía del medio (4, 5)
- ☐ variación de entropía en un proceso adiabático
- ☐ ciclo de Carnot
- ☐ rendimiento de una máquina térmica
- ☐ rendimiento de Carnot
- ☐ prueba de que la entropía es una función de estado
- ☐ escala termodinámica de temperatura
- ☐ escala Kelvin
- ☐ desigualdad de Clausius
- ☐ entropía como un indicador de la espontaneidad de un proceso
- ☐ enfriamiento espontáneo

4.3 Variaciones de entropía en algunos procesos concretos
- ☐ entropía de una transición de fase a la temperatura de transición
- ☐ regla de Trouton
- ☐ entropía de expansión de un gas ideal
- ☐ variación de la entropía con la temperatura (19, 20)
- ☐ medida de la entropía
- ☐ extrapolación de Debye

4.4 El Tercer Principio de la Termodinámica
- ☐ teorema de calor de Nernst
- ☐ Tercer Principio de la Termodinámica
- ☐ entropía de tercer principio
- ☐ entropía de reacción estándar ($\Delta_r S^{\ominus}$, 22)

4.5 Cómo alcanzar temperaturas muy bajas
- ☐ desmagnetización adiabática
- ☐ desmagnetización nuclear adiabática

Un planteamiento basado en el sistema

4.6 Las energías de Helmholtz y Gibbs
- ☐ los criterios $dS_{U,V} \geq 0$ y $dU_{S,V} \leq 0$
- ☐ energía de Helmholtz
- ☐ energía de Gibbs
- ☐ los criterios $dA_{T,V} \leq 0$ y $dG_{T,p} \leq 0$
- ☐ criterio de equilibrio a temperatura y volumen constantes
- ☐ trabajo máximo y energía de Helmholtz (34, 35)
- ☐ criterio de equilibrio a temperatura y presión constantes
- ☐ trabajo máximo distinto al de expansión y energía de Gibbs (37, 38)

4.7 Energías de Gibbs molares estándar
- ☐ energía de Gibbs de reacción estándar ($\Delta_r G^{\ominus}$, 39)
- ☐ energía de Gibbs de formación estándar ($\Delta_f G^{\ominus}$)
- ☐ expresión de $\Delta_r G^{\ominus}$ en función de $\Delta_f G^{\ominus}$ (40)

Lecturas adicionales

Artículos de interés general

K. Seidman y T.R. Michalik, The efficiency of reversible heat engines: the possible misinterpretation of a corollary to Carnot's theorem. *J. Chem. Educ.* **68**, 208 (1991).

H.B. Hollinger y M.J. Zenzen, Thermodynamic irreversibility: 1. What is it? *J. Chem. Educ.* **68**, 31 (1991).

E.F. Meyer, The Carnot cycle revisited. *J. Chem. Educ.* **65**, 873 (1988).

N.C. Craig, Entropy analyses of four familiar processes. *J. Chem. Educ.* **65**, 760 (1988).

P.G. Nelson, Derivation of the second law of thermodynamics from Boltzmann's distribution law. *J. Chem. Educ.* **65**, 390 (1988).

J. Waser y V. Schomaker, A note on thermodynamic inequalities. *J. Chem. Educ.* **65**, 393 (1988).

P. Djurdjevic y I. Gutman, A simple method for showing that entropy is a function of state. *J. Chem. Educ.* **65**, 399 (1988).

W.H. Cropper, Walther Nernst and the last law. *J. Chem. Educ.* **64**, 3 (1988).

L. Glasser, Order, chaos, and all that! *J. Chem. Educ.* **66**, 997 (1989).

M. Barón, With Clausius from energy to entropy. *J. Chem. Educ.* **66**, 1001 (1989).

D.F.R. Gilson, Order and disorder and entropies of fusion. *J. Chem. Educ.* **69**, 23 (1992).

R.S. Ochs, Thermodynamics and spontaneity. *J. Chem. Educ.* **73**, 952 (1996).

N.C. Craig, Entropy diagrams. *J. Chem. Educ.* **73**, 710 (1996).

H. Frohlich, On the entropy change of surroundings of finite and finite size. *J. Chem. Educ.* **73**, 716 (1996).

F.J. Hale, Heat engines and refrigerators. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **7**, 383. VCH, New York (1993).

Textos y fuentes de datos e información

P.W. Atkins, *The second law.* Scientific American Books, New York (1994).

J.B. Fenn, Engines, energy, and entropy. W.H. Freeman & Co, New York (1982).

J.M. Smith y H.C. Van Ness, *Introduction to chemical engineering thermodynamics.* McGraw-Hill, New York (1987).

K.E. Bett, J.S. Rowlinson y G. Saville, *Thermodynamics for chemical engineers.* MIT Press, Cambridge (1975).

Ejercicios

Si no se indica lo contrario, considerar que todos los gases son ideales y que los datos están referidos a 298 K.

4.1 (a) Calcular la variación de entropía producida al transferir reversible e isotérmicamente 25 kJ de energía en forma de calor a un gran bloque de hierro a (a) 0°C, (b) 100°C.

4.1 (b) Calcular la variación de entropía producida al transferir reversible e isotérmicamente 50 kJ de energía en forma de calor a un gran bloque de cobre a (a) 0°C, (b) 70°C.

4.2 (a) Calcular la entropía molar de una muestra de volumen constante de neón a 500 K, sabiendo que su valor es 146.22 J K^{-1} mol^{-1} a 298 K.

4.2 (b) Calcular la entropía molar de una muestra de volumen constante de argón a 250 K, sabiendo que su valor es 154.84 J K^{-1} mol^{-1} a 298 K.

4.3 (a) Una muestra que consiste en 1.00 mol de un gas ideal monoatómico con $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$ se calienta desde 100°C a 300°C a presión constante. Calcular ΔS (del sistema).

4.3 (b) Una muestra que consiste en 1.00 mol de un gas ideal diatómico con $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$ se calienta desde 0°C hasta 100°C a presión constante. Calcular ΔS (del sistema).

4.4 (a) Calcular ΔS (del sistema) cuando se modifica el estado de 3.00 moles de un gas ideal monoatómico, para el que $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$, desde 25°C y 1.00 atm hasta 125°C y 5.00 atm. ¿Es posible racionalizar el signo de ΔS?

4.4 (b) Calcular ΔS (del sistema) cuando se modifica el estado de 2.00 moles de un gas ideal monoatómico, para el que $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$, desde 25°C y 1.50 atm hasta 135°C y 7.00 atm. ¿Es posible racionalizar el signo de ΔS?

4.5 (a) Se comprime reversible y adiabáticamente una muestra de 3.00 moles de un gas ideal diatómico a 200 K hasta que su temperatura alcanza los 250 K. Sabiendo que $C_{V,m} = 27.5$ J K^{-1} mol^{-1}, calcular q, w, ΔU, ΔH y ΔS.

4.5 (b) Se comprime reversible y adiabáticamente una muestra de 2.00 moles de un gas ideal diatómico a 250 K hasta que su temperatura alcanza los 300 K. Sabiendo que $C_{V,m} = 27.5$ J K^{-1} mol^{-1}, calcular q, w, ΔU, ΔH y ΔS.

4.6 (a) Calcular el aumento de entropía que se produce cuando se calienta 1.00 mol de un gas ideal monoatómico ($C_{p,m} = \frac{5}{2}R$) desde 300 K hasta 600 K y, simultáneamente, se expande desde 30.0 L hasta 50.0 L.

4.6 (b) Calcular el aumento de entropía que se produce cuando se calientan 3.50 moles de un gas ideal monoatómico ($C_{p,m} = \frac{5}{2}R$) desde 250 K hasta 700 K y, simultáneamente, se expande desde 20.0 L hasta 60.0 L.

4.7 (a) Un sistema sufre un proceso en el que la variación de entropía es +2.41 J K^{-1}. Durante el proceso, el sistema recibe 1.00 kJ de calor a 500 K. ¿El proceso es termodinámicamente reversible? Justificar la respuesta.

4.7 (b) Un sistema sufre un proceso en el que la variación de entropía es +5.51 J K^{-1}. Durante el proceso, el sistema recibe 1.50 kJ de calor a 350 K. ¿El proceso es termodinámicamente reversible? Justificar la respuesta.

4.8 (a) Una muestra de 1.75 kg de aluminio se enfría a presión constante desde 300 K hasta 265 K. Calcular (a) la energía que se debe extraer en forma de calor y (b) la variación de entropía de la muestra.

4.8 (b) Una muestra de 2.75 kg de cobre se enfría a presión constante desde 330 K hasta 275 K. Calcular (a) la energía que se debe extraer en forma de calor y (b) la variación de entropía de la muestra.

4.9 (a) Una muestra de 25 g de gas metano a 250 K y 18.5 atm se expande isotérmicamente hasta una presión de 2.5 atm. Calcular la variación de entropía del gas.

4.9 (b) Una muestra de 35 g de nitrógeno gas a 230 K y 21.1 atm se expande isotérmicamente hasta una presión de 4.3 atm. Calcular la variación de entropía del gas.

4.10 (a) Se comprime isotérmicamente una muestra de un gas ideal que ocupa inicialmente 15.0 L a 250 K y 1.00 atm. ¿Hasta qué volumen debe comprimirse el gas para reducir su entropía en 5.0 J K^{-1}?

4.10 (b) Se comprime isotérmicamente una muestra de un gas ideal que ocupa inicialmente 11.0 L a 270 K y 1.20 atm. ¿Hasta qué volumen debe comprimirse el gas para reducir su entropía en 3.0 J K^{-1}?

4.11 (a) Calcular la variación de entropía que se produce cuando se adicionan 50 g de agua a 80°C a 100 g de agua a 10°C en un recipiente aislado, sabiendo que $C_{p,m}$ = 75.5 J K^{-1} mol^{-1}.

4.11 (b) Calcular la variación de entropía que se produce cuando se adicionan 25 g de etanol a 50°C a 70 g de etanol a 10°C en un recipiente aislado, sabiendo que $C_{p,m}$ = 111.5 J K^{-1} mol^{-1}.

4.12 (a) Calcular ΔH y ΔS_{tot} cuando dos bloques de cobre de 10.0 kg, uno a 100°C y el otro a 0°C de temperatura, se ponen en contacto en un recipiente aislado. La capacidad calorífica específica del cobre es 0.385 J K^{-1} g^{-1} y se puede considerar constante en el intervalo de temperatura de trabajo.

4.12 (b) Calcular ΔH y ΔS_{tot} cuando dos bloques de hierro de 1.00 kg, uno a 200°C y el otro a 25°C, se ponen en contacto en un recipiente aislado. La capacidad calorífica específica del hierro es 0.449 J K^{-1} g^{-1} y se puede considerar constante en el intervalo de temperatura de trabajo.

4.13 (a) Consideremos un sistema formado por 2.0 moles de CO_2 (g), inicialmente a 25°C y 10 atm, confinados en un cilindro de 10.0 cm^2 de sección. Se deja expandir la muestra adiabáticamente contra una presión externa de 1.0 atm hasta que el émbolo se desplaza hacia el exterior 20 cm. Suponiendo que el dióxido de carbono es un gas ideal con $C_{V,m}$ = 28.8 J K^{-1} mol^{-1}, calcular (a) q, (b) w, (c) ΔU, (d) ΔT y (e) ΔS.

4.13 (b) Consideremos un sistema formado por 1.5 moles de CO_2 (g), inicialmente a 15°C y 9.0 atm, confinados en un cilindro de 100.0 cm^2 de sección. Se deja expandir la muestra adiabáticamente contra una presión externa de 1.5 atm hasta que el émbolo se desplaza hacia el exterior 15 cm. Suponiendo que el dióxido de carbono es un gas ideal con $C_{V,m}$ = 28.8 J K^{-1} mol^{-1}, calcular (a) q, (b) w, (c) ΔU, (d) ΔT y (e) ΔS.

4.14 (a) La entalpía de vaporización del cloroformo ($CHCl_3$) es 29.4 kJ mol^{-1} en su punto de ebullición normal de 334.88 K. Calcular (a) la entropía de vaporización del cloroformo a esta temperatura y (b) la variación de entropía del medio.

4.14 (b) La entalpía de vaporización del metanol es 35.27 kJ mol^{-1} en su punto de ebullición normal de 64.1°C. Calcular (a) la entropía de vaporización del metanol a esta temperatura y (b) la variación de entropía del medio.

4.15 (a) Calcular la entropía de reacción estándar a 298 K de

(a) $2\ CH_3CHO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ CH_3COOH(l)$

(b) $2\ AgCl(s) + Br_2(l) \longrightarrow 2\ AgBr(s) + Cl_2(g)$

(c) $Hg(l) + Cl_2(g) \longrightarrow HgCl_2(s)$

4.15 (b) Calcular la entropía de reacción estándar a 298 K de

(a) $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$

(b) $C_{12}H_{22}O_{11}(s) + 12\ O_2(g) \rightarrow 12\ CO_2(g) + 11\ H_2O(l)$

4.16 (a) Combinar las entropías de reacción calculadas en el Ejercicio 4.15a con las entalpías de reacción y calcular las energías de Gibbs de reacción estándar a 298 K.

4.16 (b) Combinar las entropías de reacción calculadas en el Ejercicio 4.15b con las entalpías de reacción y calcular las energías de Gibbs de reacción estándar a 298 K.

4.17 (a) Utilizar las energías de Gibbs de formación estándar para calcular las energías de Gibbs de reacción estándar a 298 K de las reacciones del Ejercicio 4.15a.

4.17 (b) Utilizar las energías de Gibbs de formación estándar para calcular las energías de Gibbs de reacción estándar a 298 K de las reacciones del Ejercicio 4.15b.

4.18 (a) Calcular la energía de Gibbs estándar de la reacción $4HCl(g) + O_2(g) \rightarrow 2Cl_2(g) + 2H_2O(l)$ a 298 K partiendo de las entropías y entalpías de formación estándar dadas en la Tabla 2.6.

4.18 (b) Calcular la energía de Gibbs estándar de la reacción $CO(g) + CH_3OH(l) \rightarrow CH_3COOH(l)$ a 298 K partiendo de las entropías y entalpías de formación estándar dadas en las Tablas 2.5 y 2.6.

4.19 (a) La entalpía de combustión estándar del fenol sólido (C_6H_5OH) es −3054 kJ mol^{-1} a 298 K y su entropía molar estándar es 144.0 J K^{-1} mol^{-1}. Calcular la energía de Gibbs de formación estándar que tiene el fenol a 298 K.

4.19 (b) La entalpía de combustión estándar de la urea sólida ($CO(NH_2)_2$) es −632 kJ mol^{-1} a 298 K y su entropía molar estándar es 104.60 J K^{-1} mol^{-1}. Calcular la energía de Gibbs de formación estándar de la urea a 298 K.

4.20 (a) Calcular la variación de entropía del sistema y del medio, junto con la correspondiente variación total de entropía, cuando una muestra de 14 g de nitrógeno gas a 298 K y 1.00 bar dobla su volumen en (a) una expansión reversible isotérmica, (b) una expansión irreversible isotérmica contra $p_{ex} = 0$ y (c) una expansión adiabática reversible.

4.20 (b) Calcular la variación de entropía del sistema y del medio, junto con la correspondiente variación total de entropía, cuando se incrementa el volumen de una muestra de 21 g de argón gas a 298 K y 1.50 bar desde 1.20 L hasta 4.60 L en (a) una expansión reversible isotérmica, (b) una expansión irreversible isotérmica contra $p_{ex} = 0$ y (c) una expansión adiabática reversible.

4.21 (a) Calcular la variación de entropía cuando se comprime un gas ideal monoatómico a la mitad de su volumen inicial y simultáneamente se calienta al doble de su temperatura inicial.

4.21 (b) Calcular la variación de entropía cuando se comprime un gas ideal diatómico a un tercio de su volumen inicial y simultáneamente se calienta al triple de su temperatura inicial.

4.22 (a) Calcular el trabajo distinto al de expansión por mol máximo que se puede obtener en una pila de combustible cuya reacción química es la combustión del metano a 298 K.

4.22 (b) Calcular el trabajo distinto al de expansión por mol máximo que se puede obtener en una pila de combustible cuya reacción química es la combustión del propano a 298 K.

4.23 (a) (a) Calcular el rendimiento de Carnot de una máquina de vapor primitiva que operaba con vapor a 100°C y descargaba a 60°C. (b) Repetir el cálculo para una moderna turbina de vapor que opera con vapor a 300°C y descarga a 80°C.

4.23 (b) Cierta máquina térmica opera entre 1000 K y 500 K. (a) ¿Cuál es el rendimiento máximo de la máquina? (b) Calcular el trabajo máximo que es capaz de realizar por cada 1.0 kJ de calor suministrado por el foco caliente. (c) ¿Qué cantidad de calor se descarga en el foco frío en un proceso reversible por cada 1.0 kJ suministrado por el foco caliente?

Problemas

Si no se indica lo contrario, considerar que todos los gases son ideales y que los datos se dan a 298 K.

Problemas numéricos

4.1 Calcular la diferencia de entropía molar (a) entre agua líquida y hielo a −5°C, (b) entre agua líquida y su vapor a 95°C y 1.00 atm. Las diferencias entre las capacidades caloríficas en la fusión y en la vaporización son 37.3 J K^{-1} mol^{-1} y −41.9 J K^{-1} mol^{-1}, respectivamente. Distinguir entre las variaciones de entropía de la muestra, del medio y del sistema total y discutir la espontaneidad de las transiciones a las dos temperaturas.

4.2 La capacidad calorífica del cloroformo (triclorometano, $CHCl_3$) en el intervalo de 240 K a 300 K viene dada por $C_{p,m}$ / (J K^{-1} mol^{-1}) = 91.47 + 7.5 × 10^{-2} (T/K). En un experimento concreto, se calienta 1.00 mol de $CHCl_3$ desde 273 K hasta 300 K. Calcular la variación de entropía molar de la muestra.

4.3 Se introduce un bloque de 2.00 kg de cobre ($C_{p,s}$ = 0.385 J K^{-1} g^{-1}) a la temperatura de 0°C en un recipiente aislado que contiene 1.00 mol de H_2O (g) a 100°C y 1.00 atm. (a) Suponiendo que todo el vapor condensa en agua, ¿cuál será la temperatura final del sistema, el calor transferido del agua al cobre y la variación de entropía del agua, del cobre y del sistema total? (b) De hecho, en el equilibrio está presente cierta cantidad de vapor de agua. Utilizando la presión de vapor del agua a la temperatura calculada en (a), suponiendo que las capacidades caloríficas del agua líquida y gas son constantes y su valor es el correspondiente a esa temperatura, obtener valores más correctos de la temperatura final, del calor transferido y de las diferentes entropías. (*Sugerencia:* será necesario realizar aproximaciones aceptables.)

4.4 Consideremos un gas ideal contenido en un cilindro separado en dos secciones A y B por un émbolo adiabático sin rozamiento. Todos los cambios en B son isotérmicos, es decir, B está rodeado por un termostato que mantiene constante su temperatura. Hay 2.00 moles de gas en cada sección. Inicialmente $T_A = T_B$ = 300 K, $V_A = V_B$ = 2.00 L. Se transfiere calor a la sección A, provocando el desplazamiento del émbolo hasta que el volumen de la sección B es 1.00 L. Calcular (a) ΔS_A y ΔS_B, (b) ΔA_A y ΔA_B, (c) ΔG_A y ΔG_B y (d) ΔS de todo el sistema y del medio. Si no se pueden obtener valores numéricos, utilizando la información disponible indicar si los valores son positivos, negativos, cero o no se pueden determinar. (Suponer que $C_{V,m}$ = 20 J $K^{-1}mol^{-1}$.)

4.5 Un ciclo de Carnot emplea 1.00 mol de un gas ideal monoatómico como sustancia de trabajo que en el estado inicial se encuentra a 10 atm 600 K. El gas se expande isotérmicamente hasta una presión de 1.00 atm (etapa 1) y posteriormente de forma adiabática hasta una temperatura de 300 K (etapa 2). Esta expansión es seguida por una compresión isotérmica (etapa 3) y posteriormente por una compresión adiabática (etapa 4) que lo lleva de nuevo al estado inicial. Determinar los valores de q, w, ΔU, ΔH, ΔS y ΔS_{tot} para cada etapa del ciclo y para el ciclo completo. Presentar la respuesta en una tabla de valores.

4.6 1.00 mol de un gas ideal a 27°C se expande isotérmicamente desde una presión inicial de 3.00 atm hasta una presión final de 1.0 atm de dos maneras: (a) de forma reversible y (b) contra una presión externa de 1.00 atm. Determinar los valores de q, w, ΔU, ΔH, ΔS, ΔS_{medio} y ΔS_{tot} para cada proceso.

4.7 Una muestra de 1.00 mol de un gas ideal monoatómico a 27°C y 1.00 atm se expande adiabáticamente de dos maneras: (a) de forma reversible hasta 0.50 atm y (b) contra una presión externa de 0.50 atm. Determinar los valores de q, w, ΔU, ΔH, ΔS , ΔS_{medio} y ΔS_{tot} para cada proceso cuando lo permitan los datos. Considerar $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$.

4.8 Una muestra de 1.00 mol de una gas ideal monoatómico con $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$ inicialmente a 298 K y 10 L, se expande, manteniendo el medio a 298 K, hasta un volumen de 20 L de tres maneras: (a) isotérmica y reversiblemente, (b) isotérmicamente contra una presión externa constante de 0.50 atm y (c) adiabáticamente contra una presión externa constante de 0.50 atm. Calcular ΔS, ΔS_{medio}, ΔH, ΔT, ΔA y ΔG para cada proceso. Si con los datos disponibles no se puede obtener un resultado numérico, indicar +, − o ? según convenga.

4.9 La entropía molar estándar del NH_3 (g) es 192.45 J K^{-1} mol^{-1} a 298 K y su capacidad calorífica viene dada por la Ec. 2.30 con los coeficientes de la Tabla 2.2. Calcular la entropía molar estándar a (a) 100°C y (b) 500°C.

4.10 Un bloque de cobre de 500 g inicialmente a 293 K está en contacto térmico con un calefactor eléctrico de 1.00 kΩ de resistencia y una masa despreciable. Se hace circular una corriente de 1.00 A durante 15.0 s. Calcular la variación de entropía del cobre, considerando $C_{p,m}$ = 24.4 J K^{-1} mol^{-1}. Se repite el experimento con el cobre sumergido en una corriente de agua que mantiene su temperatura a 293 K. Calcular la variación de entropía del cobre y del agua en este nuevo experimento.

4.11 Calcular la energía de Helmholtz de formación estándar, $\Delta_f A^{\ominus}$, del CH_3OH (l) a 298 K a partir de la energía de Gibbs de formación estándar y suponiendo que el H_2 y el O_2 son gases ideales.

4.12 Calcular la variación de entropía que se produce cuando 200 g de (a) agua a 0°C, (b) hielo a 0°C se adicionan a 200 g de agua a 90°C colocados en un recipiente aislado.

4.13 Calcular (a) el trabajo máximo y (b) el trabajo máximo distinto al de expansión que se pueden obtener de la congelación de agua subenfriada a −5°C y 1.0 atm. Las densidades del agua y del hielo a −5°C son 0.999 g cm^{-3} y 0.917 g cm^{-3}, respectivamente.

4.14 La capacidad calorífica molar del plomo varía con la temperatura según:

T/K	10	15	20	25	30	50
$C_{p,m}$/(J K^{-1} mol^{-1})	2.8	7.0	10.8	14.1	16.5	21.4
T/K	70	100	150	200	250	298
$C_{p,m}$/(J K^{-1} mol^{-1})	23.3	24.5	25.3	25.8	26.2	26.6

Calcular la entropía estándar de tercer principio del plomo a (a) 0°C y (b) 25°C.

4.15 Supongamos que una motor de combustión interna funciona con octano, cuya entalpía de combustión es −5512 kJ mol^{-1} y consideremos que un galón de combustible pesa 3 kg. ¿Cuál es la distancia máxima, despreciando toda forma de rozamiento, que puede recorrer un coche de 1000 kg con 1.00 galón de combustible suponiendo que la temperatura del cilindro del motor es 2000°C y la temperatura de salida es 800°C?

4.16 A partir de las entalpías de formación estándar, las entropías estándar y las capacidades caloríficas que se pueden encontrar en la *Sección de datos*, calcular las entalpías y entropías estándar a 298 K y 398 K para la reacción $CO_2(g) + H_2(g) \rightarrow CO(g) + H_2O(g)$. Suponer que las capacidades caloríficas son constantes en el intervalo de temperatura de trabajo.

4.17 La energía de Gibbs estándar de la reacción

$$K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O(s) \longrightarrow 4K^+(aq) + [Fe(CN)_6]^{4-}(aq) + 3\,H_2O(l)$$

es +26.120 kJ mol^{-1} [I.R. Malcolm, L.A.K. Staveley y R.D. Worswick, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1532 (1973)]. La entalpía de disolución del trihidrato es +55.000 kJ mol^{-1}. Calcular (a) la entropía molar estándar del ion hexacianoferrato (II) en agua y (b) la entropía de reacción estándar, sabiendo que la entropía molar estándar del sólido trihidratado es 599.7 J K^{-1} mol^{-1} y que la del ion K^+ en agua es 102.5 J K^{-1} mol^{-1}.

4.18 La capacidad calorífica del hexacianoferrato (II) de potasio anhidro varía con la temperatura según:

T/K	$C_{p,m}$/(J K^{-1} mol^{-1})	T/K	$C_{p,m}$/(J K^{-1} mol^{-1})
10	2.09	100	179.6
20	14.43	110	192.8
30	36.44	150	237.6
40	62.55	160	247.3
50	87.03	170	256.5
60	111.0	180	265.1
70	131.4	190	273.0
80	149.4	200	280.3
90	165.3		

Calcular la entalpía molar referida a su valor a T = 0 y la entropía de tercer principio a cada una de esas temperaturas.

4.19 Se han analizado las propiedades termodinámicas del compuesto 1,3,5-tricloro-2,4,6-trifluorobenceno, que es un intermedio en la conversión de hexaclorobenceno a hexafluorobenceno, midiendo su capacidad calorífica en un amplio intervalo de temperaturas [R.L. Andon y J.F. Martin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 871 (1973)]. Algunos de los datos se recogen en la siguiente tabla:

T/K	14.14	16.33	20.03	31.15	44.08	64.81
$C_{p,m}$/(J K^{-1} mol^{-1})	9.492	12.70	18.18	32.54	46.86	66.36
T/K	100.90	140.86	183.59	225.10	262.99	298.06
$C_{p,m}$/(J K^{-1} mol^{-1})	95.05	121.3	144.4	163.7	180.2	196.4

Calcular la entalpía molar referida a su valor a T = 0 y la entropía de tercer principio del compuesto a esas temperaturas.

Problemas teóricos

4.20 Demostrar que la integral de dq_{rev}/T a lo largo de un ciclo de Carnot es cero. A continuación, demostrar que la integral es negativa si se reemplaza la etapa de la expansión isotérmica reversible por una expansión isotérmica irreversible.

4.21 Probar que dos caminos adiabáticos reversibles no se pueden cruzar nunca. Considerar que la energía del sistema en estudio es únicamente función de la temperatura. (*Sugerencia:* suponer que dos de tales caminos se pueden cruzar y completar un ciclo con esas dos etapas y una etapa isotérmica. Analizar los cambios que se producen en cada etapa del ciclo y demostrar que existe una contradicción con el enunciado de Kelvin del Segundo Principio.)

4.22 Representar el ciclo de Carnot en un diagrama temperatura-entropía y demostrar que el área encerrada por el ciclo es precisamente el trabajo realizado.

4.23 Hallar una expresión para la variación de entropía que se produce cuando se ponen en contacto térmico y se dejan llegar al equilibrio dos bloques de la misma sustancia e igual masa, uno a la temperatura T_h y el otro a T_c. Evaluar la variación para dos bloques de cobre, ambos de 500 g, con $C_{p,m}$ = 24.4 J K^{-1} mol^{-1}, siendo T_h = 500 K y T_c = 250 K.

4.24 Una muestra gaseosa que consiste en 1.00 mol de moléculas está descrita por la ecuación de estado $pV_m = RT(1 + Bp)$. Inicialmente a 373 K, sufre una expansión Joule-Thomson desde 100 atm hasta 1.00 atm. Suponiendo que $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$, $\mu = 0.21$ K atm^{-1}, $B = -0.525$ (K/T) atm^{-1} y que son constantes en el intervalo de temperatura de trabajo, calcular ΔT y ΔS para el gas.

4.25 El ciclo que recorre un motor de combustión interna en funcionamiento es el denominado *ciclo de Otto*. Se puede considerar que la sustancia de trabajo es aire y que se comporta como un gas ideal. El ciclo se compone de las siguientes etapas: (1) compresión adiabática reversible desde A hasta B, (2) aumento de presión reversible a volumen constante desde B hasta C debido a la combustión de una pequeña cantidad de combustible, (3) expansión adiabática reversible desde C hasta D y (4) disminución de presión reversible a volumen constante hasta el estado inicial A. Determinar la variación de entropía (del sistema y del medio) para cada una de las etapas del ciclo y obtener una expresión para el rendimiento del ciclo, suponiendo que el calor se suministra en la etapa 2. Evaluar el rendimiento para una razón de compresión de 10 : 1. Suponer que en el estado A, $V = 4.00$ L, $p = 1.00$ atm y $T = 300$ K, que $V_A = 10\ V_B$, $p_C/p_B = 5$ y que $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$.

4.26 Probar que la escala de temperatura de gas ideal y la escala de temperatura termodinámica, basada en el Segundo Principio de la Termodinámica, difieren a lo sumo en un factor numérico constante.

4.27 Las definiciones de la entalpía, la energía de Gibbs y la energía de Helmholtz se han construido de la forma $g = f + yz$. Demostrar que la suma del producto yz es un método general para convertir una función de x e y en una función de x y z, es decir, que si $df = a\,dx - z\,dy$, entonces $dg = a\,dx + y\,dz$.

Problemas adicionales propuestos por Carmen Giunta y Charles Trapp

4.28 Los radicales alquilo son intermedios importantes en la combustión y en la química atmosférica de los hidrocarburos. N. Cohen ha publicado tablas de grupos aditivos termoquímicos de radicales libres alquilo [N. Cohen , *J. Phys. Chem.* **96**, 9052 (1992)]. Utilizando la siguiente tabla, estimar las entropías molares estándar de C_2H_5, *sec*-C_4H_9 y *ter*-C_4H_9. Nótese que $S^\ominus_m = S^\ominus_{int} - R \ln s$, donde $S^\ominus_{int}$ es la llamada entropía molar intrínseca, calculada partir de los grupos aditivos y s es un número de simetría ($s = 6$ para C_2H_5, 3^2 para *sec*-C_4H_9 y 3^4 para *ter*-C_4H_9.)

Grupo	$S^\ominus_{int}$ /(J K^{-1} mol^{-1})
C—(C)(H)$_3$	126.8
·C—(C)(H)$_2$	135.9
·C—(C)$_2$(H)	59.3
·C—(C)$_3$	−29.2
C—(·C)(H)$_3$	126.8
C—(·C)(C)(H)$_2$	42.0

4.29 Utilizar las siguientes entalpías de formación publicadas por Seakins *et al.* [P.W. Seakins, J.T. Niiranen, D. Gutman y L.N. Krasnoperov, *J. Phys. Chem.* **96**, 9847 (1992)] y las entropías basadas en las tablas de grupos aditivos de Cohen [N. Cohen, *J. Phys. Chem.* **96**, 9052 (1992)] para calcular $\Delta_r G^\ominus$ de los tres posibles destinos del radical *ter*-butilo a 700 K, a saber, (a) *ter*-$C_4H_9 \rightarrow$ *sec*-C_4H_9, (b) *ter*-$C_4H_9 \rightarrow C_3H_6 + CH_3$, (c) *ter*-$C_4H_9 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_5$.

Especies	$\Delta_f H^\ominus$ /(kJ mol^{-1})	$S^\ominus_m$ /(J K^{-1} mol^{-1})
C_2H_5	+121.0	247.8
sec-C_4H_9	+67.5	336.6
ter-C_4H_9	+51.3	314.6

4.30 Sabiendo que $S^\ominus_m = 29.79$ J K^{-1} mol^{-1} para el bismuto a 100 K y utilizando los datos de capacidad calorífica tabulados [D.G. Archer, *J. Chem. Eng. Data*, **40**, 1015 (1995)], calcular la entropía molar estándar del bismuto a 200 K.

T/K	100	120	140	150	160	180	200
$C_{p,m}$/(J K^{-1} mol^{-1})	23.00	23.74	24.25	24.44	24.61	24.89	25.11

Comparar este valor con el valor que se habría obtenido considerando una capacidad calorífica constante de 24.44 J K^{-1} mol^{-1} en ese intervalo de temperatura.

4.31 Consideremos una máquina de Carnot que opera en el espacio exterior entre las temperaturas T_h y T_c. La única forma que tiene la máquina de ceder calor a T_c es mediante radiación. La potencia irradiada por la máquina a T_c sigue la ley de Stephan-Boltzmann (ver Sección 11.1) que, para lo que nos interesa aquí, se puede enunciar como $dq_c/dt = kAT_c^4$, donde k es una constante relacionada con la constante de Stephan-Boltzmann. Hallar la relación T_c/T_h que corresponde a la mínima área A del radiador para una potencia de emisión a fija y T_h constante.

4.32 Los procesos politrópicos son aquellos que satisfacen la ecuación $pV^n = C$. Dibujar gráficos esquemáticos de procesos politrópicos en los diagramas pV y TS, para $n = 0, \pm 1, \gamma$ (razón de capacidades caloríficas) y $\pm \infty$.

5 El Segundo Principio: las herramientas

Combinación de los Principios Primero y Segundo

5.1 Propiedades de la energía interna

5.2 Propiedades de la energía de Gibbs

5.3 El potencial químico de una sustancia pura

Gases reales: la fugacidad

5.4 Definición de fugacidad

5.5 Estados estándar de los gases reales

5.6 Relación entre fugacidad y presión

Ideas clave

Lecturas adicionales

Ejercicios

Problemas

Una de las aplicaciones principales de la termodinámica es encontrar relaciones entre magnitudes difícilmente correlacionables a priori. *Utilizando la propiedad de que la energía de Gibbs es una función de estado se pueden establecer alguna de esas relaciones. Veremos cómo se deducen expresiones para la variación de la energía de Gibbs con la temperatura y la presión, expresiones que resultarán útiles más adelante cuando necesitemos analizar el efecto de la temperatura y de la presión sobre las constantes de equilibrio. Este capítulo introduce también el potencial químico, una propiedad que será la base de todos los razonamientos en el resto de capítulos de esta parte del texto. Por último aprenderemos a formular expresiones válidas para el tratamiento de gases reales.*

La energía de Gibbs, G, es una magnitud de importancia capital en química que, en este capítulo, empieza a adquirir un papel central. Relacionado con ésta, introduciremos el "potencial químico", una magnitud en la que se basan la mayor parte de las aplicaciones químicas de la termodinámica.

Combinación de los Principios Primero y Segundo

Hemos visto anteriormente que el Primer Principio de la Termodinámica puede formularse como

$$dU = dq + dw \tag{1}$$

En un proceso reversible en un sistema cerrado de composición constante y en ausencia de trabajo distinto al de expansión, se cumple que,

$$dw_{rev} = -p\,dV \qquad dq_{rev} = T\,dS$$

por lo que

$$dU = T\,dS - p\,dV \tag{2}$$

No obstante, puesto que dU es una diferencial exacta, su valor es independiente del camino y, por tanto, se obtendrá el mismo valor de dU tanto si el cambio se ha llevado a cabo re-

versiblemente como si se ha hecho irreversiblemente. En consecuencia, la Ec. 2 es aplicable a cualquier proceso –reversible o irreversible– que tenga lugar en un sistema cerrado en el que no se realiza trabajo distinto al de expansión. Denominaremos a esta combinación de los Principios Primero y Segundo la **ecuación fundamental**.

El hecho de que la ecuación fundamental sea aplicable a procesos reversibles e irreversibles puede parecer, a primera vista, desconcertante. La razón es que sólo se puede identificar $T\,\mathrm{d}S$ con $\mathrm{d}q$ y $-p\,\mathrm{d}V$ con $\mathrm{d}w$ cuando el proceso es reversible. Si el proceso es irreversible, $T\,\mathrm{d}S > \mathrm{d}q$ (desigualdad de Clausius) y $-p\mathrm{d}V > \mathrm{d}w$. Así, suponiendo que la composición sea constante, la suma de $\mathrm{d}w$ y $\mathrm{d}q$ permanece igual a la suma de $T\,\mathrm{d}S$ y $-p\,\mathrm{d}V$.

5.1 Propiedades de la energía interna

La Ec. 2 muestra que la energía interna de un sistema cerrado varía de una forma sencilla cuando se modifican S y V ($\mathrm{d}U \propto \mathrm{d}S$ y $\mathrm{d}U \propto \mathrm{d}V$). Esta simple proporcionalidad sugiere que U debe plantearse como una función de S y V. Podemos plantear U como función de otras variables, como S y p o T y V, puesto que todas ellas están interrelacionadas, pero la simplicidad de la ecuación fundamental sugiere que $U(S, V)$ es la mejor elección.

La consecuencia matemática de que U sea función de S y V es que la variación $\mathrm{d}U$ se puede expresar en función de las variaciones $\mathrm{d}S$ y $\mathrm{d}V$ según[1]

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \mathrm{d}V \qquad (3)$$

Esta expresión indica que la variación de U es proporcional a la variación de S y a la variación de V, siendo los dos coeficientes las pendientes de las representaciones de U frente a S y V, respectivamente. Cuando se compara esta expresión con la relación termodinámica, Ec. 2, se obtiene que, para sistemas de composición constante,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \qquad (4)$$

La primera de estas dos ecuaciones es una definición puramente termodinámica de la temperatura como razón entre las variaciones de energía interna y entropía a volumen constante, en un sistema cerrado de composición constante. Hemos empezado a generar relaciones entre magnitudes de un sistema y a descubrir el potencial de la termodinámica para establecer relaciones imprevistas.

(a) Las relaciones de Maxwell

Puesto que la ecuación fundamental, Ec. 2, es una expresión de una diferencial exacta, los coeficientes de $\mathrm{d}S$ y $\mathrm{d}V$ deben cumplir la prueba de las diferenciales exactas (ver *Información adicional 1*). Es decir,

$$\mathrm{d}f = g\,\mathrm{d}x + h\,\mathrm{d}y \text{ es exacta si } \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y \qquad (5)$$

Por tanto, como sabemos que $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V$ es exacta, debe cumplirse que,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \qquad (6)$$

La ecuación recién derivada es una de las **relaciones de Maxwell**. No obstante, esta relación, aparte de ser poco predecible, tiene poco interés. Aun así, sugiere que puede haber otras relaciones similares de mayor utilidad. Efectivamente, el hecho de que H, G y A sean funciones de estado puede utilizarse para extraer otras tres relaciones de Maxwell. La sistemática para obtenerlas es la misma en todos los casos: puesto que H, G y A son funciones

1 Ver *Información adicional 1* para examinar las propiedades de las derivadas parciales.

Tabla 5.1 Las relaciones de Maxwell

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

de estado, las expresiones para dH, dG y dA cumplen relaciones similares a la Ec. 6. En la Tabla 5.1 se incluyen las cuatro relaciones. En la siguiente sección sólo se deriva una de ellas ya que la obtención del resto no incluye ninguna nueva aportación.

(b) Variación de la energía interna con el volumen

El coeficiente π_T, que habíamos denominado presión interna,

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \qquad [7]$$

juega un papel fundamental en la aplicación del Primer Principio y ya en la *Justificación 3.2* se utilizó la relación

$$\pi_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \qquad (8)$$

Esta relación es la denominada **ecuación termodinámica de estado** ya que expresa una magnitud en función de dos variables, T y p, y es aplicable a cualquier sustancia. Ahora estamos en disposición de derivarla utilizando el conjunto de ecuaciones que acabamos de introducir.

Se puede obtener el coeficiente π_T dividiendo los dos miembros de la Ec. 3 por dV, imponiendo la condición de temperatura constante e introduciendo las relaciones de la Ec. 4:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

$$= T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

Esta relación es ya prácticamente la expresión que queremos. Una de las relaciones de Maxwell nos permite transformar $(\partial S/\partial V)_T$:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

La sustitución de esta relación completa la demostración de la Ec. 8.

Ejemplo 5.1 Deducción de una relación termodinámica

Demostrar termodinámicamente que $\pi_T = 0$ para un gas ideal y calcular su valor para un gas de van der Waals.

Método Probar un resultado "termodinámicamente" quiere decir hacerlo basándose únicamente en relaciones termodinámicas y ecuaciones de estado, sin introducir argumentos moleculares (como la existencia de fuerzas intermoleculares). Para un gas ideal, sabemos que $p = nRT/V$, que es justo la relación que deberá introducirse en la Ec. 8. En la Tabla 1.7 se presenta la ecuación de van der Waals que es la que se deberá introducir en la Ec. 8 en la segunda parte del ejemplo.

Respuesta Puesto que $(\partial p/\partial T)_V = nR/V$ para un gas ideal (por diferenciación de la ecuación de estado), la Ec. 8 queda:

$$\pi_T = \frac{nRT}{V} - p = 0$$

La ecuación de estado de un gas de van der Waals es:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a\frac{n^2}{V^2}$$

Por tanto, dado que a y b son independientes de la temperatura, podemos escribir:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nb}$$

Esto es,

$$\pi_T = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{nRT}{V - nb} + a\frac{n^2}{V^2} = a\frac{n^2}{V^2}$$

Comentario Este resultado para π_T implica que la energía interna de un gas de van der Waals se incrementa cuando se expande isotérmicamente [es decir, $(\partial U/\partial V)_T > 0$], y que el aumento está relacionado con el parámetro a, que es un reflejo de las interacciones atractivas entre las partículas. Un volumen molar elevado, que corresponde a una separación media entre las moléculas elevada, dará lugar a débiles atracciones intermoleculares medias.

Autoevaluación 5.1 Calcular π_T para un gas que obedece la ecuación de estado del virial.

[$\pi_T = RT^2(\partial B/\partial T)_V/V_m^2 + \cdots$]

5.2 Propiedades de la energía de Gibbs

Argumentos similares a los aplicados a la ecuación fundamental con U pueden aplicarse a la energía de Gibbs $G = H - TS$. Cuando el sistema sufre un cambio de estado, G puede variar ya que H, T y S lo hacen. Para variaciones infinitesimales de cada una de las magnitudes,

$$dG = dH - T\,dS - S\,dT$$

Como $H = V + pV$, sabemos que

$$dH = dU + p\,dV + V\,dp$$

Para un sistema cerrado en el que no se realiza trabajo distinto al de expansión, dU puede ser reemplazada por la ecuación fundamental $dU = T\,dS - p\,dV$. El resultado de estas sustiyuciones es:

$$dG = (T\,dS - p\,dV) + p\,dV + V\,dp - T\,dS - S\,dT$$

Es decir, para un sistema cerrado en ausencia de trabajo distinto al de expansión y a composición constante,

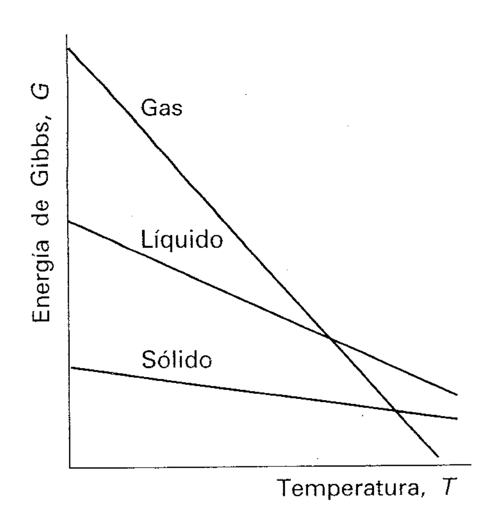
$$dG = V\,dp - S\,dT \tag{9}$$

Esta expresión, que muestra que la variación de G es proporcional a las variaciones de p y T, sugiere que lo más útil será expresar G como una función de p y T. Este resultado confirma que G es una magnitud importante en química, ya que la presión y la temperatura son generalmente las variables que se controlan. En otras palabras, la combinación de los Principios Primero y Segundo permite desarrollar G de una forma que la hace particularmente útil para las aplicaciones químicas.

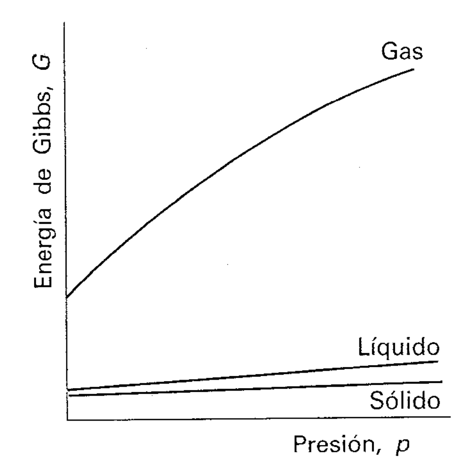
Aplicar a la diferencial exacta dG un planteamiento similar al que condujo a la Ec. 4, nos lleva a:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \tag{10}$$

Estas relaciones nos muestran cómo varía la energía de Gibbs con la temperatura y la presión. Al ser S positiva, G debe disminuir al aumentar la temperatura a presión y composición constantes. Además, la relación indica que G disminuye más rápidamente cuando la entropía del sistema es elevada. Por tanto, la energía de Gibbs de la fase gas de una sustancia, que tiene una entropía molar elevada, es más sensible a la temperatura que las corres-



5.1 La variación de la energía de Gibbs con la temperatura viene fijada por la entropía. Al ser la entropía de la fase gas de una sustancia mayor que la de la fase líquida y la de ésta superior a la de la fase sólida, la energía de Gibbs varía con mayor rapidez en la fase gas que en la fase líquida y, a su vez, más que en la fase sólida.



5.2 La variación de la energía de Gibbs con la presión viene fijada por el volumen de la muestra. Puesto que el volumen de la fase gas de una sustancia es mayor que el ocupado por la misma cantidad de la fase líquida y el correspondiente volumen de la fase sólida es menor (para la mayor parte de sustancias), la energía de Gibbs varía con mayor rapidez en la fase gas que en la fase líquida y, a su vez, más que en la fase sólida. Puesto que los volúmenes de las fases líquida y sólida de una sustancia son similares, la variación que sufren al modificar la presión es muy parecida.

pondientes fases líquida y sólida. (Fig. 5.1). Al ser V positivo, G siempre disminuye cuando se incrementa la presión del sistema a temperatura (y composición) constante. Puesto que los volúmenes molares de los gases son elevados, G es más sensible a la presión en la fase gas de una sustancia que en las correspondientes fases líquida y sólida (Fig. 5.2).

Ejemplo 5.2 Cálculo de la influencia de la presión sobre la energía de Gibbs

Calcular la variación de la energía molar de Gibbs de (a) agua líquida tratada como un fluido incompresible y (b) agua vapor tratada como un gas ideal, cuando se incrementa la presión isotérmicamente desde 1.0 bar hasta 2.0 bar a 298 K.

Método En ambos casos, la variación de energía molar de Gibbs puede obtenerse por integración de la Ec. 9, introduciendo una temperatura constante (es decir, fijando $dT = 0$):

$$G_m(p_f) - G_m(p_i) = \int_{p_i}^{p_f} V_m dp$$

Para un fluido incompresible, el volumen molar es independiente de la presión y V_m puede tratarse como una constante. Para un gas ideal, el volumen molar varía con la presión según $V_m = RT/p$, por lo que esta expresión se puede sustituir en el integrando y se puede realizar la integral tomando RT como una constante.

Respuesta Para el líquido incompresible, V_m es constante e igual a 18.0 cm^3 mol^{-1}, por lo que

$$G_m(p_f) - G_m(p_i) = V_m \int_{p_i}^{p_f} dp = V_m \times (p_f - p_i)$$

$$= (18.0 \times 10^{-6}\ \text{m}^3\ \text{mol}^{-1}) \times (1.0 \times 10^5\ \text{Pa})$$

$$= +\ 1.8\ \text{J mol}^{-1}$$

(ya que 1 Pa m^3 = 1 N m = 1 J). Para un gas ideal:

$$G_m(p_f) - G_m(p_i) = V_m \int_{p_i}^{p_f} \frac{RT}{p} dp = RT \ln\left(\frac{p_f}{p_i}\right)$$

$$= (2.48\ \text{kJ mol}^{-1}) \times \ln 2.0 = +\ 1.7\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Comentario Nótese que en ambos casos G aumenta y que el incremento para el gas es alrededor de 1000 veces mayor que para el líquido.

Autoevaluación 5.2 Calcular la variación de G_m para el hielo a −10°C, condiciones en las que su densidad es 0.917 g cm^{-3}, cuando se aumenta la presión desde 1.0 bar hasta 2.0 bar.

[+2.0 J mol^{-1}]

(a) Variación de la energía de Gibbs con la temperatura

A su debido tiempo veremos que la composición de equilibrio de un sistema depende de la energía de Gibbs y que, para estudiar la respuesta de la composición frente a la temperatura, se necesita conocer cómo varía G con la temperatura. La primera expresión de la Ec. 10 es el punto de partida; aunque en ella se expresa la variación de G en función de la entropía, puede expresarse en función de la entalpía, utilizando la definición de G para escribir $S = (H - G)/T$. Así

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{G - H}{T} \quad (11)$$

Veremos más adelante que la constante de equilibrio de una reacción está relacionada con G/T más que con la propia G,[2] y que resulta que la variación de este cociente con la temperatura es más simple que la variación de G sola. De hecho, a partir de la última ecuación es fácil deducir que (ver *Justificación 5.1*)

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right)_p = -\frac{H}{T^2} \tag{12}$$

Esta expresión es la denominada **ecuación de Gibbs-Helmholtz**. (G-H es una manera fácil de recordar qué relaciona esta ecuación.) La ecuación muestra que, si se conoce la entalpía de un sistema, se conoce también la dependencia de G/T con la temperatura.

Justificación 5.1

Primero, volvamos a escribir la Ec. 11 como

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T} = -\frac{H}{T}$$

El término de la izquierda se puede simplificar teniendo en cuenta que

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p + G\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\frac{1}{T}$$

$$= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2}$$

$$= \frac{1}{T}\left\{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T}\right\}$$

Si sustituimos la Ec. 11 en esta expresión obtenemos la Ec. 12.

Ejemplo 5.3 Manejo de la ecuación de Gibbs-Helmholtz

Demostrar que

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_p = H$$

Método Este ejemplo es un ejercicio de manejo de derivadas parciales. La expresión problema se parece a la ecuación de Gibbs-Helmholtz, por lo que la Ec. 12 será un buen punto de partida. Para obtener el resultado deseado, necesitamos convertir la variable de diferenciación de T a $1/T$, lo que podemos conseguir utilizando técnicas estándar de manejo de derivadas.

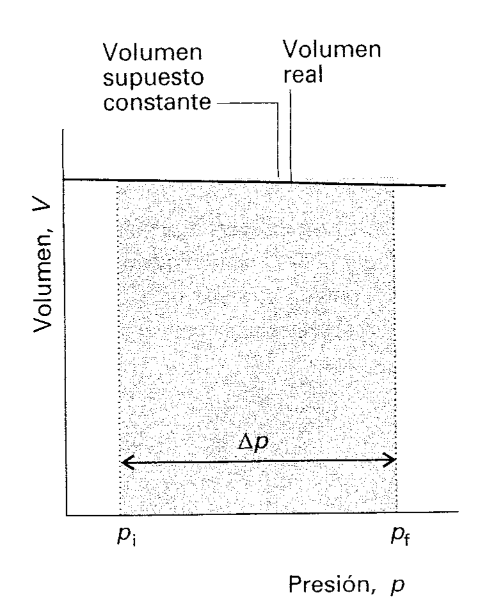
Respuesta El término de la izquierda de la Ec. 12 se puede escribir

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_p \frac{\mathrm{d}(1/T)}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_p \times \left(-\frac{1}{T^2}\right)$$

La sustitución de este resultado en la Ec. 12 y la multiplicación de ambos lados por $-T^2$ da la expresión requerida.

Comentario El resultado muestra que, si H es independiente de la temperatura en el intervalo de trabajo, una representación de G/T frente a $1/T$ debe dar una línea recta de pendiente H. Veremos la utilidad de este resultado en el Capítulo 9.

2 En la Sección 9.1d demostraremos que la constante de equilibrio de una reacción esta relacionada con su energía libre de reacción estándar, según $\Delta_r G^\ominus/T = -R \ln K$.



5.3 La diferencia de la energía de Gibbs de un sólido o un líquido a dos presiones es igual al área del rectángulo mostrado en la figura. Se ha considerado que la variación del volumen con la presión es despreciable.

Autoevaluación 5.3 Hallar la ecuación de la variación de A con la temperatura que se corresponde con la que acabamos de derivar para G.

$[(\partial(A/T)/\partial(1/T))_V = U]$

La ecuación de Gibbs-Helmholtz resulta más útil cuando se aplica a procesos, ya sean cambios de estado físico o reacciones químicas a presión constante. En este caso, si $\Delta G = G_f - G_i$ para la variación de la energía de Gibbs entre los estados final e inicial, puesto que la ecuación se puede aplicar tanto a G_f como a G_i, podemos escribir

$$\left(\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \tag{13}$$

(b) Variación de la energía de Gibbs con la presión

Para hallar el valor de la energía de Gibbs a una presión en función de su valor a otra presión, a temperatura constante, se sustituye $dT = 0$ en la Ec. 9 y se integra la expresión resultante:

$$G(p_f) = G(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V\,dp \tag{14}$$

Para un líquido o un sólido, el volumen cambia muy poco cuando varía la presión (Fig. 5.3), por lo que V se puede considerar constante y se puede extraer de la integral. Así, para magnitudes molares,

$$\begin{aligned} G_m(p_f) &= G_m(p_i) + V_m(p_f - p_i) \\ &= G_m(p_i) + V_m \Delta p \end{aligned} \tag{15}$$

donde $\Delta p = p_f - p_i$. Como se ha visto en el Ejemplo 5.2, en condiciones normales de laboratorio $V_m\Delta p$ es muy pequeño y se puede despreciar. En consecuencia, generalmente se puede considerar que las energías de Gibbs de sólidos y líquidos son independientes de la presión. No obstante, cuando se analizan problemas geofísicos, teniendo en cuenta que la presión en el interior de la Tierra es enorme, no podremos ignorar su efecto sobre la energía de Gibbs. Si las presiones son suficientemente grandes como para provocar variaciones de volumen medibles, deberemos utilizar la expresión completa de la Ec. 14.

Ilustración

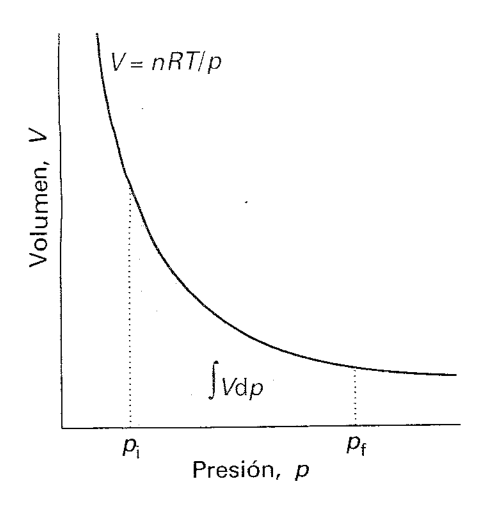
Supongamos que para un cierto cambio de fase de un sólido $\Delta_{trs}V = +1.0\ cm^3\ mol^{-1}$. En estas condiciones, para un incremento de presión de 3.0 Mbar, la energía de Gibbs del cambio de fase varía desde $\Delta_{trs}G$ (1 bar) hasta

$$\begin{aligned} \Delta_{trs}G\,(3\ \text{Mbar}) &= \Delta_{trs}G\,(1\ \text{bar}) + (1.0\times10^{-6}\ \text{m}^3\ \text{mol}^{-1}) \\ &\quad \times (3.0\times10^{11}\ \text{Pa} - 1.0\times10^{5}\ \text{Pa}) \\ &= \Delta_{trs}G\,(1\ \text{bar}) + 3.0\times10^{2}\ \text{kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Autoevaluación 5.4 Calcular la diferencia de energía molar de Gibbs entre la parte superior e inferior de una columna de mercurio en un barómetro. La densidad del mercurio es 13.6 g cm^{-3}.

[+1.5 J mol^{-1}]

Debido a que los volúmenes molares de los gases son elevados, la energía de Gibbs depende fuertemente de la presión. Además, como el volumen también presenta una marcada de-



5.4 La diferencia de energía de Gibbs a dos presiones para un gas ideal es igual al área sombreada situada por debajo de la isoterma de gas ideal.

pendencia con la presión, no puede considerarse constante en la integral de la Ec. 14 (Fig. 5.4). Para un gas ideal se sustituye $V = nRT/p$ en la integral y se obtiene

$$G(p_f) = G(p_i) + nRT\int_{p_i}^{p_f} \frac{\mathrm{d}p}{p} = G(p_i) + nRT\ln\left(\frac{p_f}{p_i}\right) \qquad (16)^{\circ}$$

Esta expresión muestra que, cuando la presión se incrementa diez veces a temperatura ambiente, la energía molar de Gibbs se incrementa alrededor de 6 kJ mol^{-1}. Podemos observar también que, si se introduce $p_i = p^{\ominus}$ en esta ecuación (presión estándar de 1 bar), resulta que la energía de Gibbs de un gas ideal a la presión p está relacionada con su valor estándar según

$$G(p) = G^{\ominus} + nRT\ln\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right) \qquad (17)^{\circ}$$

5.3 El potencial químico de una sustancia pura

En este punto vamos a desplazar nuestra atención desde la energía de Gibbs como tal a una magnitud, el potencial químico, íntimamente relacionado con ésta y que juega un papel fundamental en el posterior estudio del equilibrio. Inicialmente introduciremos el potencial químico de una sustancia pura y, como caso concreto, el potencial químico de un gas ideal. A estas alturas, su introducción parecerá un simple cambio de notación. No obstante, su definición fija las bases para la introducción (en la Sección 7.1b) del potencial químico de una sustancia en una mezcla (incluyendo una mezcla reaccionante), que es un concepto más general y potente.

El **potencial químico**, μ, de una sustancia pura se define como

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} \qquad [18]$$

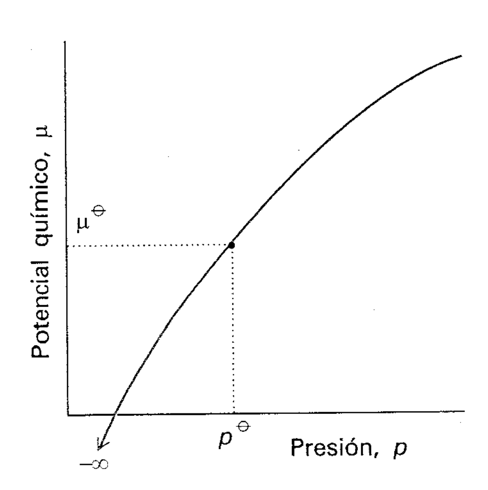
Es decir, el potencial químico muestra como varía la energía de Gibbs de un sistema cuando se añade una sustancia. Para una sustancia pura, la energía de Gibbs es simplemente $G = n \times G_m$, por lo que

$$\mu = \left(\frac{\partial nG_m}{\partial n}\right)_{T,p} = G_m \qquad (19)$$

resultando que el potencial químico coincide con la energía de Gbbs molar. Por ejemplo, el potencial químico de un gas ideal a la presión p puede introducirse a partir de la Ec. 17,

$$\mu = \mu^{\ominus} + RT\ln\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right) \qquad (20)^{\circ}$$

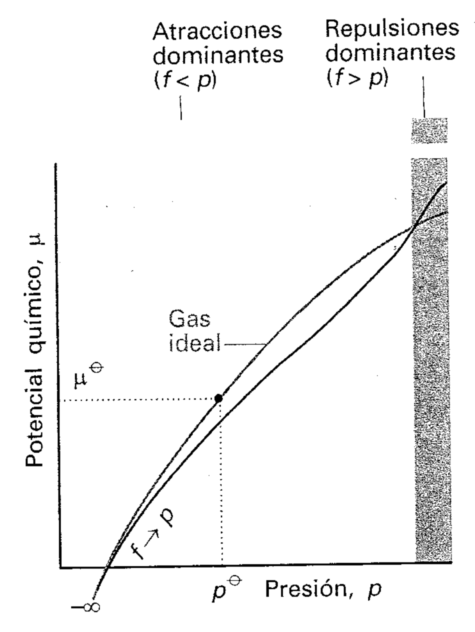
donde $\mu^{\ominus}$ es el potencial químico estándar, la energía de Gibbs molar del gas puro a 1 bar. En la Fig. 5.5 se representa la variación logarítmica del potencial químico con la presión presentada en la Ec. 20.



5.5 El potencial químico, μ, de un gas ideal es proporcional a ln p y el estado estándar se alcanza a $p^{\ominus}$. Nótese que, cuando $p \to 0$, μ, tiende a menos infinito.

Gases reales: la fugacidad

En diferentes etapas del desarrollo de la química física es necesario pasar de la consideración de sistemas ideales a sistemas reales. En muchos casos es deseable mantener la forma de las expresiones que se han deducido para los sistemas ideales. Operando así, las desviaciones del comportamiento ideal pueden plantearse de una manera más simple. En esta sección ilustraremos este procedimiento, presentando como se adaptan las expresiones que han sido deducidas para gases ideales a la descripción de gases reales, particularmente la Ec. 20 del potencial químico de un gas ideal.



5.6 Potencial químico de un gas real. Cuando $p \to 0$, μ coincide con el valor correspondiente al gas ideal (indicado mediante una línea fina). Cuando dominan las fuerzas atractivas (a presiones intermedias), el potencial químico es menor que el de un gas ideal y las moléculas tienen menos "tendencia a escapar". A presiones elevadas, condiciones en las que dominan las fuerzas repulsivas, el potencial químico de un gas real es mayor que el de un gas ideal. Ahora se ve incrementada la "tendencia a escapar".

5.4 Definición de fugacidad

La dependencia del potencial químico con la presión de un gas real se parece a la mostrada en la Fig. 5.6. Para adaptar la Ec. 20 a este caso, se reemplaza la presión p por una presión efectiva, denominada **fugacidad**, f, escribiendo

$$\mu = \mu^{\ominus} + RT \ln \left(\frac{f}{p^{\ominus}}\right) \qquad [21]$$

El término "fugacidad" proviene del latín y se refiere a la "tendencia al escape"; la fugacidad tiene las mismas dimensiones que la presión. En capítulos posteriores deduciremos termodinámicamente expresiones exactas en función de potenciales químicos y, por consiguiente, en función de fugacidades. Por ejemplo, sabemos por la química elemental que la constante de equilibrio de una reacción como H_2 (g) + Br_2 (g) $\rightleftharpoons$ 2HBr (g) se puede escribir

$$K_p = \frac{p^2_{HBr}}{p_{H_2}p_{Br_2}}$$

donde p_J es la presión parcial de la sustancia J; no obstante, esta expresión es sólo una aproximación. La expresión termodinámicamente exacta es

$$K = \frac{f^2_{HBr}}{f_{H_2}f_{Br_2}}$$

donde f_J es la fugacidad de J. Aunque esta última expresión es exacta, únicamente será útil si somos capaces de interpretar las fugacidades en función de las presiones parciales. Ésta es la tarea que trataremos de resolver en el resto del capítulo.

5.5 Estados estándar de los gases reales

Un gas ideal se encuentra en su estado estándar cuando su presión es $p^{\ominus}$ (es decir, 1 bar): la presión proviene únicamente de la energía cinética de las moléculas y no existen fuerzas intermoleculares a tener en cuenta. Nos proponemos repescar esta definición de "sólo energía cinética" para el estado estándar de un gas real, planteándolo como un estado hipotético en el que se han anulado las fuerzas intermoleculares:

El estado estándar de un gas real es un estado hipotético en el que el gas se encuentra a la presión $p^{\ominus}$ y se comporta idealmente.

La ventaja de esta definición es que se asegura que el estado estándar de un gas real tenga las propiedades simples de un gas ideal. Si hubiéramos definido el estado estándar como aquel en el que $f = p^{\ominus}$, entonces los estados estándar de diferentes gases habrían tenido propiedades relativamente complejas. La elección de un estado estándar hipotético prácticamente estandariza las interacciones entre las partículas, anulándolas.[3] Así, las diferencias de potencial químico estándar entre diferentes gases surgen únicamente de la estructura interna y propiedades de las moléculas, no de la forma en que éstas interaccionan entre sí.

5.6 Relación entre fugacidad y presión

Podemos escribir la fugacidad como

$$f = \phi p \qquad [22]$$

donde ϕ es el **coeficiente de fugacidad** adimensional. En general, ϕ depende de la naturaleza del gas, de la presión y de la temperatura. Introduciendo ϕ en la Ec. 21 se tiene

$$\mu = \mu^{\ominus} + RT \ln (p/p^{\ominus}) + RT \ln \phi \qquad (23)$$

3 La elección alternativa de tomar como estado estándar el gas a presión cero, condición en la que se comporta idealmente, resulta complicada ya que $\mu \to -\infty$ cuando $p \to 0$.

Puesto que $\mu^{\ominus}$ se refiere a un gas hipotético de "sólo energía cinética" y el término $\ln p$ es el mismo que para un gas ideal, el término $RT \ln \phi$ debe ser la expresión de todos los efectos de las fuerzas intermoleculares. Teniendo en cuenta que todos los gases se comportan idealmente cuando la presión tiende a cero (lo que implica que $f \rightarrow p$ cuando $p \rightarrow 0$), tenemos que $\phi \rightarrow 1$ cuando $p \rightarrow 0$.

Demostraremos ahora que, a una presión cualquiera p, el coeficiente de fugacidad de un gas viene dado por la expresión

$$\ln \phi = \int_0^p \left(\frac{Z-1}{p}\right) dp \tag{24}$$

donde Z es el factor de compresibilidad del gas ($Z = pV_m/RT$; esta magnitud se introdujo en la Sección 1.4a). La Ec. 24 es una expresión explícita del coeficiente de fugacidad a cualquier presión p y, por tanto, conjuntamente con la Ec. 22, de la fugacidad de un gas a esta presión.

Justificación 5.2

La Ec. 14 es válida para todos los gases, tanto reales como ideales. Expresándola en función de magnitudes molares y utilizando la Ec. 21 se tiene

$$\int_{p'}^{p} V_m \, dp = \mu - \mu' = RT \ln \left(\frac{f}{f'}\right)$$

En esta expresión, f es la fugacidad cuando la presión es p y f' es la fugacidad cuando la presión es p'. Si el gas fuera ideal podríamos escribir

$$\int_{p'}^{p} V_{\text{ideal, m}} \, dp = \mu_{\text{ideal}} - \mu'_{\text{ideal}} = RT \ln \left(\frac{p}{p'}\right)$$

La diferencia entre las dos ecuaciones es

$$\int_{p'}^{p} (V_m - V_{\text{ideal, m}}) \, dp = RT \left\{ \ln \left(\frac{f}{f'}\right) - \ln \left(\frac{p}{p'}\right) \right\}$$

que se puede reordenar a

$$\ln \left(\frac{f}{p} \times \frac{p'}{f'}\right) = \frac{1}{RT} \int_{p'}^{p} (V_m - V_{\text{ideal, m}}) \, dp$$

Cuando $p' \rightarrow 0$, el gas se comporta idealmente y f' resulta igual a la presión p'. Así, $p'/f' \rightarrow 1$ cuando $p' \rightarrow 0$. Si se toma este límite (introduciendo $p'/f' = 1$ a la izquierda y $p' = 0$ en la derecha), la última ecuación se transforma en

$$\ln \left(\frac{f}{p}\right) = \frac{1}{RT} \int_0^p (V_m - V_{\text{ideal, m}}) \, dp$$

Introduciendo $\phi = f/p$,

$$\ln \phi = \frac{1}{RT} \int_0^p (V_m - V_{\text{ideal, m}}) \, dp$$

Para un gas ideal $V_{\text{ideal, m}} = RT/p$. Para un gas real, $V_m = RTZ/p$, siendo Z el factor de compresibilidad. Con estas dos sustituciones obtenemos la Ec. 24.

Para calcular ϕ a partir de la Ec. 24 se necesitan datos experimentales del factor de compresibilidad desde presiones muy bajas hasta la presión de trabajo. Alguna información sobre el particular se puede encontrar en tablas de datos, en cuyo caso la integral podrá resolverse numéricamente. A veces, se puede plantear una expresión algebraica para Z (por ejemplo, a partir de una ecuación de estado, Tabla 1.7) y la integral se podrá resolver analí-

ticamente. De este modo, si conocemos los coeficientes del virial del gas podemos obtener la fugacidad utilizando

$$\ln \phi = B'p + \tfrac{1}{2}C'p^2 + \cdots \qquad (25)$$

Esta expresión se ha obtenido desarrollando la Ec. 24.

Ejemplo 5.4 Cálculo de una fugacidad

Hallar una expresión para la fugacidad de un gas de van der Waals en función de la presión, suponiendo que se pueden despreciar las interacciones atractivas entre las partículas de un gas. Estimar su valor para el amoniaco a 10.0 atm y 298.15 K.

Método El punto de partida del cálculo es la Ec. 24. Para resolver la integral, necesitamos una expresión analítica para Z, que puede obtenerse a partir de la ecuación de estado. Vimos en la Sección 1.5 que el coeficiente a de van der Waals es un índice de las atracciones entre las moléculas, por lo que podemos considerarlo cero en este cálculo.

Respuesta Si despreciamos a en la ecuación de van der Waals, la ecuación se transforma en

$$p = \frac{RT}{V_m - b}$$

y, por tanto

$$Z = 1 + \frac{bp}{RT}$$

La resolución de la integral que resulta en la Ec. 24 da

$$\int_0^p \left(\frac{Z-1}{p}\right) dp = \int_0^p \left(\frac{b}{RT}\right) dp = \frac{bp}{RT}$$

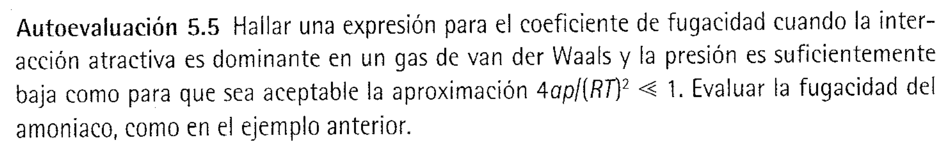
Por tanto, haciendo uso de las Ecs. 24 y 22, la fugacidad a la presión p es

$$f = p e^{bp/RT}$$

De la Tabla 1.6, $b = 3.707 \times 10^{-2}$ L mol^{-1}, por lo que $pb/RT = 1.515 \times 10^{-2}$, dando

$$f = (10.00 \text{ atm}) \times e^{0.01515} = 10.2 \text{ atm}$$

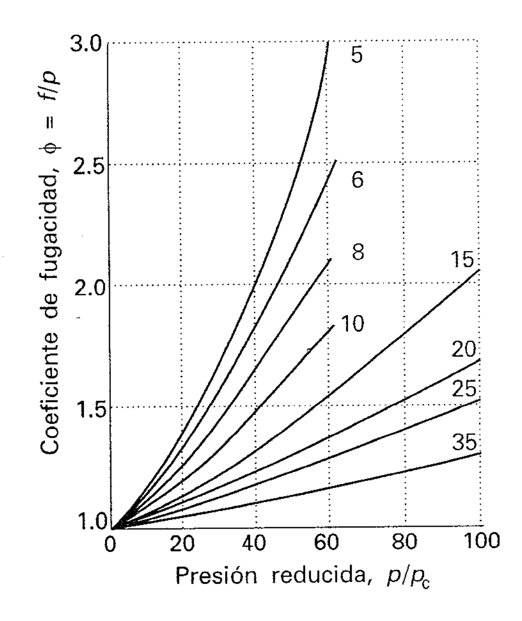
Comentario El efecto del término repulsivo (representado por el coeficiente b en la ecuación de van der Waals) es incrementar la fugacidad por encima de la presión, de forma que la presión efectiva del gas –su "tendencia al escape"– es mayor que si fuera un gas ideal.

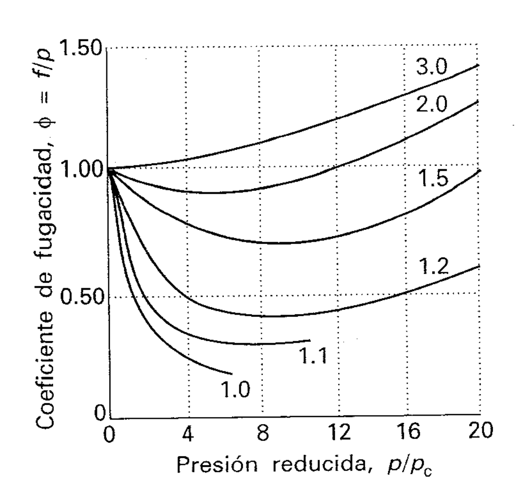

Autoevaluación 5.5 Hallar una expresión para el coeficiente de fugacidad cuando la interacción atractiva es dominante en un gas de van der Waals y la presión es suficientemente baja como para que sea aceptable la aproximación $4ap/(RT)^2 \ll 1$. Evaluar la fugacidad del amoniaco, como en el ejemplo anterior.

[$\ln \phi = -ap/(RT)^2$, 9.32 atm]

De la Fig 1.27 se desprende que $Z < 1$ para muchos gases a presiones moderadas y que $Z > 1$ a presiones elevadas. Si $Z < 1$ en todo el intervalo de integración, entonces el integrando de la Ec. 24 es negativo y $\phi < 1$. Esto implica que $f < p$ (las moléculas tienden a estar juntas) y el potencial químico del gas es inferior del que tendría un gas ideal. A presiones elevadas, el intervalo en el que $Z > 1$ puede dominar al de $Z < 1$. La integral es entonces positiva, $\phi > 1$ y $f > p$ (dominan las interacciones repulsivas y las moléculas tienden a separarse). Ahora el potencial químico del gas es mayor del que tendria un gas a la misma presión.

La Figura 5.7, que se ha calculado utilizando la ecuación completa de van der Waals, muestra la dependencia de la fugacidad con la presión en función de sus variables reducidas (Sección 1.6). Utilizando las constantes críticas recogidas en la Tabla 1.5, el gráfico per-





5.7 Representación del coeficiente de fugacidad de un gas de van der Waals utilizando las variables reducidas del gas. Las curvas están marcadas con la temperatura reducida $T_r = T/T_c$.

Tabla 5.2* Fugacidad del nitrógeno a 273 K

p/atm	f/atm
1	0.99955
10	9.9560
100	97.03
1000	1839

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos*.

mite hacer una estimación aproximada de las fugacidades de una amplia serie de gases. La Tabla 5.7 recoge algunos valores concretos para el nitrógeno.

Ilustración

Para estimar la fugacidad del nitrógeno a 500 atm y 0°C, primero se obtienen la presión ($p_r = p/p_c$) y la temperatura ($T_r = T/T_c$) reducidas del gas utilizando la presión y la temperatura críticas del nitrógeno (33.5 atm y 126.2 K); se obtiene $p_r = 14.9$ y $T_r = 2.16$. Estos valores corresponden a $\phi = 1.15$ en la Figura 5.7. Por consiguiente, la fugacidad del nitrógeno es aproximadamente $f = 1.15 \times (500\ \text{atm}) = 575$ atm en las condiciones fijadas. Puesto que $\phi > 1$, en nitrógeno a 500 atm y 0°C predominan las contribuciones repulsivas.

Autoevaluación 5.6 Estimar la fugacidad del dióxido de carbono a 90°C y 580 atm.

[230 atm]

Ideas clave

Combinación de los Principios Primero y Segundo

- ☐ ecuación fundamental

5.1 Propiedades de la energía interna

- ☐ las relaciones $(\partial U/\partial S)_V = T$ y $(\partial U/\partial V)_S = -p$
- ☐ relaciones de Maxwell (Tabla 5.1)
- ☐ ecuación termodinámica de estado

5.2 Propiedades de la energía de Gibbs

- ☐ las relaciones $(\partial G/\partial T)_p = -S$ y $(\partial G/\partial p)_T = V$
- ☐ la ecuación de Gibbs-Helmholtz
- ☐ variación de la energía de Gibbs con la presión para una fase condensada (15) y un gas ideal (17)

5.3 El potencial químico de una sustancia pura

- ☐ potencial químico
- ☐ potencial químico de un gas ideal (20)

Gases reales: la fugacidad

5.4 Definición de fugacidad

- ☐ fugacidad
- ☐ potencial químico de un gas real
- ☐ constantes de equilibrio en función de fugacidades

5.5 Estados estándar de los gases reales

- ☐ estado estándar de un gas real

5.6 Relación entre fugacidad y presión

- ☐ coeficiente de fugacidad
- ☐ coeficiente de fugacidad en función del factor de compresibilidad (24) y de los coeficientes del virial

Lecturas adicionales

Artículos de interés general

J.S. Winn, The fugacity of van der Waals gas. *J. Chem. Educ.* 65, 772 (1988).

R.M. Noyes, Thermodynamics of a process in a rigid container. *J. Chem. Educ.* 69, 470 (1992).

L.L. Combs, An alternative view of fugacity. *J. Chem. Educ.* 69, 218 (1992).

L. D'Alessio, On the fugacity of a van der Waals gas: an approximate expression that separates attractive and repulsive forces *J. Chem. Educ.* 70, 96 (1993).

R.J. Tykodi, The Gibbs function, spontaneity, and walls. *J. Chem. Educ.* 73, 398 (1996).

R.M. Noyes, Application of the Gibbs function to chemical systems and subsystems *J. Chem. Educ.* 73, 404 (1996).

S.E. Wood y R. Battino, The Gibbs function controversy. *J. Chem. Educ.* 73, 408 (1996).

R.J. Tykodi, Spontaneity, accessibility, irreversibility, 'useful work': the availability function, the Helmholtz function, and the Gibbs function *J. Chem. Educ.* 72, 103 (1995).

Textos y fuentes de datos e información

J.M. Smith y H.C. Van Ness, *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. McGraw-Hill, New York (1987).

B.D. Wood, *Applications of thermodynamics*. Addison-Wesley, New York (1982).

G.N. Lewis y M. Randall, *Thermodynamics*, revisado por K.S. Pitzer y L. Brewer. McGraw-Hill, New York (1961).

Ejercicios

Mientras no se indique lo contrario, considerar que todos los gases son ideales y que la temperatura es 298.15 K.

5.1 (a) Expresar $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ en función de α y κ_T (ver las Ecs. 3.7 y 3.13 para las definiciones).

5.1 (b) Expresar $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$ en función de α (ver la Ec. 3.7 para la definición).

5.2 (a) Supongamos que 3.0 mmol de N_2 (g) que ocupan 36 cm^3 a 300 K se expanden hasta 60 cm^3. Calcular ΔG del proceso.

5.2 (b) Supongamos que 2.5 mmol de Ar (g) que ocupan 72 dm^3 a 298 K se expanden hasta 100 dm^3. Calcular ΔG del proceso.

5.3 (a) Se ha comprobado que la variación de energía de Gibbs en un cierto proceso a presión constante sigue la expresión $\Delta G/J = -85.40 + 36.5\,(T/K)$. Calcular el valor de ΔS del proceso.

5.3 (b) Se ha comprobado que la variación de energía de Gibbs en un cierto proceso a presión constante sigue la expresión $\Delta G/J = -73.1 + 42.8\,(T/K)$. Calcular el valor de ΔS del proceso.

5.4 (a) Calcular la variación de la energía de Gibbs de 35 g de etanol (densidad 0.789 g cm^{-3}) que se produce cuando se incrementa la presión isotérmicamente desde 1 hasta 3000 atm.

5.4 (b) Calcular la variación de la energía de Gibbs de 25 g de metanol (densidad 0.791 g cm^{-3}) que se produce cuando se incrementa la presión isotérmicamente desde 100 kPa hasta 100 MPa.

5.5 (a) Cuando se someten 2 moles de un gas a 330 K y 3.50 atm a una compresión isotérmica, su entropía disminuye 25.0 J K^{-1}. Calcular (a) la presión final del gas y (b) ΔG de la compresión.

5.5 (b) Cuando se someten 3 moles de un gas a 230 K y 150 kPa a una compresión isotérmica, su entropía disminuye 15.0 J K^{-1}. Calcular (a) la presión final del gas y (b) ΔG de la compresión.

5.6 (a) Calcular la variación del potencial químico de un gas ideal cuando se incrementa su presión isotérmicamente desde 1.8 atm hasta 29.5 atm a 40°C.

5.6 (b) Calcular la variación del potencial químico de un gas ideal cuando se incrementa su presión isotérmicamente desde 92.0 kPa hasta 252.0 kPa a 50°C.

5.7 (a) El coeficiente de fugacidad de un cierto gas a 200 K y 50 bar es 0.72. Calcular la diferencia entre su potencial químico y el de un gas ideal en el mismo estado.

5.7 (b) El coeficiente de fugacidad de un cierto gas a 290 K y 2.1 MPa es 0.68. Calcular la diferencia entre su potencial químico y el de un gas ideal en el mismo estado.

5.8 (a) A 373 K el segundo coeficiente del virial B del xenón es -81.7 cm^3 mol^{-1}. Calcular el valor de B' y estimar el coeficiente de fugacidad del xenón a 50 atm y 373 K.

5.8 (b) A 100 K el segundo coeficiente del virial B del nitrógeno es -160.0 cm^3 mol^{-1}. Calcular el valor de B' y estimar el coeficiente de fugacidad del nitrógeno a 62 MPa y 100 K.

5.9 (a) Estimar la variación de energía de Gibbs de 1.0 L de benceno cuando la presión a la que está sometido se incrementa de 1.00 a 100 atm.

5.9 (b) Estimar la variación de energía de Gibbs de 1.0 L de agua cuando la presión a la que está sometida se incrementa de 100 kPa a 300 kPa.

5.10 (a) Calcular la variación de la energía de Gibbs molar del hidrógeno gas cuando se incrementa su presión isotérmicamente desde 1.0 atm hasta 100.0 atm a 298 K.

5.10 (b) Calcular la variación de la energía de Gibbs molar del oxígeno gas cuando se incrementa su presión isotérmicamente desde 50.0 kPa hasta 100.0 kPa a 500 K.

5.11 (a) La energía de Helmholtz molar de un cierto gas viene dada por:

$$A_m = -\frac{a}{V_m} - RT\ln(V_m - b) + f(T)$$

donde a y b son constantes y $f(T)$ es una función únicamente de la temperatura. Obtener la ecuación de estado del gas.

5.11 (b) La energía de Gibbs molar viene dada por:

$$G_m = RT\ln p + A' + B'p + \tfrac{1}{2}C'p^2 + \tfrac{1}{3}D'p^3$$

donde A', B', C' y D' son constantes. Obtener la ecuación de estado del gas.

5.12 (a) Evaluar $(\partial S/\partial V)_T$ para un gas de van der Waals. Para una expansión isotérmica, ¿será ΔS mayor para un gas ideal o para un gas de van der Waals? Justificar la respuesta.

Problemas

Problemas numéricos

5.1 Calcular $\Delta_r G^{\ominus}$ (375 K) para la reacción $2CO\,(g) + O_2\,(g) \rightarrow 2CO_2\,(g)$ a partir de los valores de $\Delta_r G^{\ominus}$ (298 K) y $\Delta_r H^{\ominus}$ (298 K) y de la ecuación de Gibbs-Helmholtz.

5.2 Estimar la energía de Gibbs de reacción estándar de la reacción $N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g) \rightarrow 2\,NH_3\,(g)$ a (a) 500 K, (b) 1000 K a partir de sus valores a 298 K.

5.3 A 298 K la entalpía de combustión estándar de la sacarosa es -5645 kJ mol^{-1} y la energía de Gibbs estándar de la reacción es -6333 kJ mol^{-1}. Estimar el trabajo distinto del de expansión adicional que se puede obtener elevando la temperatura hasta la temperatura de la sangre, 37°C.

5.4 A 200 K el factor de compresibilidad del oxígeno varía con la presión como se indica en la tabla de la página siguiente. Evaluar la

fugacidad del oxígeno a esta temperatura a 100 atm de presión.

p/atm	1.0000	4.00000	7.00000	10.0000	40.00	70.00	100.0
Z	0.9971	0.98796	0.97880	0.96956	0.8734	0.7764	0.6871

Problemas teóricos

5.5 Demostrar que, para un gas ideal, $(\partial U/\partial S)_V = T$ y $(\partial U/\partial V)_S = -p$.

5.6 En el texto se han deducido dos de las cuatro relaciones de Maxwell pero no las otras dos. Completar su deducción demostrando que $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ y $(\partial T/\partial p)_S = (\partial V/\partial S)_p$.

5.7 Utilizar las relaciones de Maxwell para expresar las derivadas $(\partial S/\partial V)_T$ y $(\partial V/\partial S)_p$ en función de los coeficientes de dilatación cúbica α y de compresibilidad isotérmico κ_T.

5.8 Utilizar las relaciones de Maxwell y la relación de la cadena de Euler para expresar $(\partial p/\partial S)_V$ en función de las capacidades caloríficas y de los coeficientes de dilatación cúbica y de compresibilidad isotérmico.

5.9 Utilizar las relaciones de Maxwell para demostrar que la entropía de un gas ideal depende del volumen según $S \propto R \ln V$.

5.10 Deducir la ecuación termodinámica de estado

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Deducir una expresión para $(\partial H/\partial p)_T$ para (a) un gas ideal y (b) un gas de van der Waals. En el último caso, estimar su valor para 1.0 mol de Ar (g) a 298 K y 10 atm. ¿Cuánto debe variar la entalpía del argón cuando la presión se incrementa isotérmicamente hasta 11 atm?

5.11 Comprobar la siguiente relación:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = -V^2\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial(T/V)}{\partial V}\right)_p$$

5.12 Demostrar que si $B(T)$ es el segundo coeficiente del virial de un gas y $\Delta B = B(T'') - B(T')$, $\Delta T = T'' - T'$ y T es la media de T'' y T', entonces

$$\pi_T \approx \frac{RT^2 \Delta B}{V_m^2 \Delta T}$$

Estimar π_T del argón sabiendo que B (250 K) = −28.0 cm^3 mol^{-1} y B (300 K) = −15.6 cm^3 mol^{-1} a 275 K a (a) 1.0 atm, (b) 10.0 atm.

5.13 (a) Probar que las capacidades caloríficas C_V y C_p de un gas ideal son independientes del volumen y de la presión. ¿Pueden depender de la temperatura? (b) Deducir una expresión para la dependencia de C_V con el volumen de un gas descrito por la ecuación de estado $pV_m/RT = 1 + B/V_m$.

5.14 El coeficiente de Joule, μ_J, se define como $\mu_J = (\partial T/\partial V)_U$. Demostrar que $\mu_J C_V = p - (\alpha T/\kappa_T)$.

5.15 Evaluar π_T para un gas de Dieterici (Tabla 1.7). Justificar físicamente la forma de la expresión obtenida.

5.16 En lugar de considerar que el volumen de una fase condensada es constante cuando se aplica una presión, considerar que sólo es constante la compresibilidad. Demostrar que, cuando la presión varía isotérmicamente en un Δp, G varía en

$$G' = G + V_m \Delta p\,(1 - \tfrac{1}{2}\kappa_T \Delta p)$$

Valorar el error que se introduce al suponer que un sólido es incompresible aplicando esta expresión a la compresión de cobre cuando Δp = 500 atm. ($\kappa_T = 0.8 \times 10^{-6}$ atm^{-1} y ρ = 8.93 g cm^{-3} para el cobre a 25°C.)

5.17 Deducir una expresión para la energía de Gibbs de reacción estándar $\Delta_r G^\ominus$ (análoga a la entalpía de reacción estándar) a la temperatura T' en función de su valor $\Delta_r G^\ominus$ a T, utilizando la ecuación de Gibbs-Helmholtz y (a) suponiendo que $\Delta_r H^\ominus$ no varía con la temperatura, (b) suponiendo en su lugar que $\Delta_r C_p^\ominus$ no varía con la temperatura y utilizando la ley de Kirchhoff.

5.18 La compresibilidad adiabática, κ_S, se define de forma similar a κ_T (Ec. 3.13) pero a entropía constante. Demostrar que para un gas ideal $p\gamma\kappa_S = 1$ (siendo γ la razón de las capacidades caloríficas).

5.19 Demostrar que, si se toma S como una función de T y p, entonces

$$T\,dS = C_V\,dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

Calcular la energía que se debe transferir en forma de calor a un gas de van der Waals que se expande reversiblemente e isotérmicamente desde V_i a V_f.

5.20 Supongamos que S es función de p y T. Demostrar que

$$T\,dS = C_p\,dT - \alpha TV\,dp$$

Partiendo de esta relación demostrar que la energía transferida en forma de calor cuando se incrementa en un Δp la presión sobre un líquido o un sólido incompresible, es igual a $-\alpha TV\,\Delta p$. Evaluar q cuando se incrementa en 1.0 kbar la presión ejercida sobre 100 cm^3 de mercurio a 0°C ($\alpha = 1.82 \times 10^{-4}$ K^{-1}.)

5.21 Se ha hallado que el volumen de un nuevo polímero recién sintetizado depende exponencialmente de la presión según $V = V_0\, e^{-p/p^*}$, siendo p la presión de exceso y p^* una constante. Deducir una expresión para la energía de Gibbs del polímero como función de la presión de exceso. ¿Cuál es la dirección natural del cambio del material comprimido cuando se afloja la presión?

5.22 Hallar una expresión para el coeficiente de fugacidad de un gas que cumple la ecuación de estado

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2}$$

Utilizar la expresión resultante para estimar la fugacidad del argón a 1.00 atm y 100 K, tomando B = −21.13 cm^3 mol^{-1} y C = 1054 cm^6 mol^{-2}.

5.23 Deducir una expresión para el coeficiente de fugacidad de un gas que cumple la ecuación de estado

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{qT}{V_m}$$

donde q es una constante, y representar ϕ frente a $4pq/R$.

Problemas adicionales propuestos por Carmen Giunta y Charles Trapp

5.24 En 1995, la Conferencia Intergubernamental sobre el Cambio Climático predijo un incremento global medio de temperatura de 1.0 a

3.5°C para el año 2100, con 2.0°C como estimación más probable [IPCC Segunda Evaluación-Síntesis de la información Científico-Técnica necesaria para interpretar el Artículo 2 de la Convención Marco de las NU sobre el Cambio Climático (1995)]. Puesto que el vapor de agua es en sí mismo un gas invernadero, el control del incremento del contenido en vapor de agua de la atmósfera es competencia de los expertos en cambio climático. Predecir el incremento relativo en vapor de agua en la atmósfera sobre la base de un incremento de temperatura de 2.0 K, suponiendo que la humedad relativa permanece constante. (La temperatura media global en la actualidad es 290 K y la presión de vapor de equilibrio del agua a esta temperatura es 0.0189 bar.)

5.25 Los hidratos del ácido nítrico han recibido una especial atención como posibles catalizadores de reacciones heterogéneas que participan en la producción del agujero de ozono antártico. Worsnop *et al.* han investigado la estabilidad termodinámica de estos hidratos bajo las condiciones típicas del invierno polar de la estratosfera [D.R. Worsnop, L.E. Fox, M.S. Zahniser y S.C. Wofsy, *Science* **259**, 71 (1993)]. Han publicado datos termodinámicos de la sublimación del mono-, di- y trihidratos de vapores de ácido nítrico y agua, $HNO_3 \cdot nH_2O\,(s) \rightarrow HNO_3\,(g) + nH_2O\,(g)$ con n = 1, 2 y 3. Utilizar la ecuación de Gibbs-Helmholtz para calcular $\Delta_r G^{\ominus}$ a 190 K, a partir de los datos de $\Delta_r G^{\ominus}$ y $\Delta_r H^{\ominus}$ de estas reacciones a 220 K recogidos en la siguiente tabla:

n	1	2	3
$\Delta_r G^{\ominus}/(\mathrm{kJ\,mol^{-1}})$	46.2	69.4	93.2
$\Delta_r H^{\ominus}/(\mathrm{kJ\,mol^{-1}})$	127	188	237

5.26 En una investigación sobre propiedades termofísicas del tolueno [R.D. Goodwin, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 1565 (1989)], Goodwin tabuló (entre otras magnitudes) el factor de compresibilidad, Z, a diferentes temperaturas y presiones. Empleando la siguiente información, calcular el coeficiente de fugacidad del tolueno a 600 K y (a) 30.0 bar y (b) 1000 bar.

p/bar	0.500	1.013	2.00	3.00	5.00	
Z	0.994 12	0.988 96	0.979 42	0.969 95	0.951 33	
p/bar	10.00	20.0	30.0	42.4	50.0	
Z	0.905 69	0.812 27	0.701 77	0.471 98	0.223 76	
p/bar	70.0	100.0	200	300	500	1000
Z	0.265 20	0.349 20	0.623 62	0.882 88	1.371 09	2.488 36

5.27 J. Gao y J.H. Weiner en su estudio sobre las tensiones a nivel atómico en sistemas poliméricos densos [*Science* **266**, 748 (1994)], observó que la fuerza tensil necesaria para mantener la longitud, l, de una larga cadena lineal de N eslabones libremente articulados, cada uno de longitud a, se puede interpretar como debida a un salto entrópico. Para una cadena de este tipo, $S(l) = -3kl^2/2Na^2 + C$, siendo k la constante de Boltzmann y C una constante. Utilizando las relaciones termodinámicas introducidas en éste y en anteriores capítulos, demostrar que la fuerza tensil obedece la ley de Hooke, $f = -k_f l$, si se supone que la energía interna U es independiente de l.

5.28 Nos dicen que la diferencial de la presión consistente con una cierta ecuación de estado viene dada por una de las dos expresiones siguientes. Determinar la ecuación de estado.

$$dp = \frac{2(V-b)\,dV}{RT} + \frac{(V-b)^2\,dT}{RT^2}$$

$$dp = \frac{RT\,dV}{(V-b)^2} + \frac{R\,dT}{V-b}$$

5.29 A 1 atm, el agua líquida presenta su densidad máxima a 4°C. ¿Qué se puede decir sobre la variación de la entropía del agua líquida con la presión a temperatura constante a 3°C, 4°C y 5°C?

6 Transformaciones físicas de sustancias puras

Diagramas de fases

6.1 Estabilidades de las fases
6.2 Límites de fase
6.3 Tres diagramas de fases típicos

Estabilidad de una fase y transiciones de fase

6.4 Criterio termodinámico de equilibrio
6.5 Dependencia de la estabilidad con las condiciones
6.6 Posición de los límites de fase
6.7 Clasificación de Ehrenfest de las transiciones de fase

La física de la superficie líquida

6.8 Tensión superficial
6.9 Superficies curvas
6.10 Capilaridad

Ideas clave

Lecturas adicionales

Ejercicios

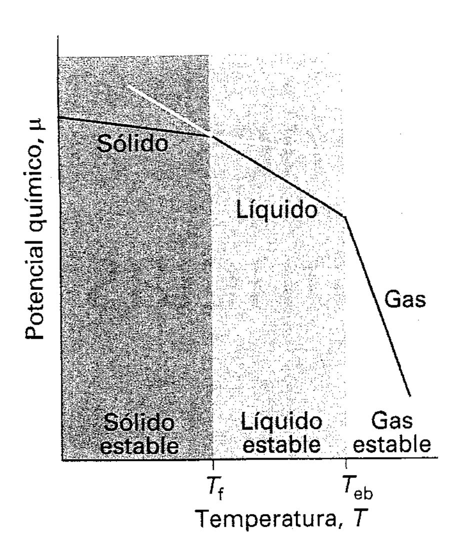
Problemas

Las aplicaciones más sencillas de la termodinámica a sistemas de interés químico son las dirigidas al estudio de las transformaciones de fase de sustancias puras. Veremos que un diagrama de fases es un mapa de presiones y temperaturas que nos permite visualizar regiones de estabilidad de cada una de las fases de una sustancia. Inicialmente se da la interpretación de los diagramas de fases empíricos de una serie de compuestos. Después se analizan los factores que determinan la posición y la forma de los límites entre las diferentes regiones de un diagrama de fases. La importancia práctica de las expresiones que se deducen radica en que muestran cómo varía la presión de vapor de una sustancia con la temperatura y cómo varía el punto de fusión con la presión. Veremos que las transiciones entre fases se pueden clasificar observando cómo varían diversas funciones termodinámicas cuando se produce la transición. Finalmente, se estudia el tratamiento termodinámico de las superficies líquidas, que conlleva la introducción de la tensión superficial y la capilaridad.

Vaporización, fusión y la conversión de grafito en diamante son ejemplos de cambios de fase sin variación de composición química. En este capítulo se describen termodinámicamente tales procesos, utilizando como hilo conductor la tendencia de los sistemas a minimizar su energía de Gibbs a temperatura y presión constantes. Puesto que estamos tratando con sustancias puras, la energía de Gibbs molar del sistema coincide con el potencial químico, μ, por lo que la dirección del cambio espontáneo es la que conlleva la disminución del potencial químico. Una vez más vemos cómo las propiedades del potencial químico son un reflejo de su nombre: una sustancia pura con un potencial químico elevado tiende espontáneamente a desplazarse a un estado de menor potencial químico.

Diagramas de fases

Una de las formas más sencillas de presentar los cambios de estado físico que puede experimentar una sustancia es mediante su diagrama de fases. Vamos a presentar la idea en esta sección.



6.1 Dependencia esquemática del potencial químico de las fases sólida, líquida y gas de una sustancia con la temperatura (en realidad, las líneas son curvas). La fase con menor potencial químico a una temperatura dada es la más estable a esa temperatura. Las temperaturas de transición, las temperaturas de fusión y ebullición, son las temperaturas a las que los potenciales químicos de dos fases son iguales.

6.1 Estabilidades de las fases

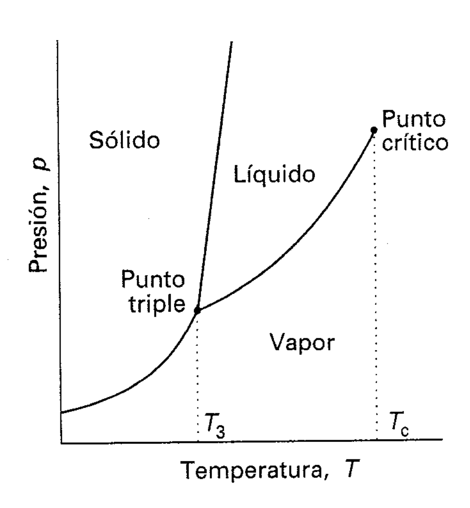
Una **fase** de una sustancia es una forma de la materia que es uniforme y presenta la misma composición química y el mismo estado físico en todos sus puntos. Así, se habla de las fases sólida, líquida y gas de una sustancia o de sus diferentes fases sólidas, como en el caso de las formas alotrópicas blanca y negra del fósforo. A una presión dada, una **transición de fase**, conversión espontánea de una fase en otra fase, se produce a una temperatura característica. Así, a 1 atm, el hielo es la fase estable del agua por debajo de 0°C pero, por encima de esta temperatura, el agua líquida es más estable. Esta diferencia indica que por debajo de 0°C el potencial químico del hielo es menor que el del agua líquida, mientras que por encima de 0°C ocurre lo contrario (Fig. 6.1). La **temperatura de transición**, T_{trs}, es la temperatura en la que coinciden los dos potenciales químicos y las dos fases están en equilibrio a la presión de trabajo.

Cuando analizamos las transiciones de fase, siempre es importante distinguir entre la descripción termodinámica de la transición y la velocidad a la que se produce realmente la transición. Una transición que la termodinámica predice espontánea puede ser tan lenta que en la práctica no sea significativa. Por ejemplo, a temperaturas y presiones normales, el potencial químico del grafito es menor que el del diamante, lo que indica que existe una tendencia termodinámica a que el diamante se transforme en grafito. No obstante, para que esta transformación se produzca los átomos de C deben modificar sus posiciones, proceso que es extraordinariamente lento en un sólido excepto a altas temperaturas. La velocidad con la que se alcanza el equilibrio es un problema cinético que está fuera del alcance de la termodinámica. En gases y líquidos la movilidad de las moléculas permite que las transiciones de fase tengan lugar con rapidez, pero en sólidos la inestabilidad termodinámica puede quedar congelada. Fases termodinámicamente inestables que persisten debido a que la transición está cinéticamente impedida reciben el nombre de **fases metaestables**. En condiciones normales, el diamante es una fase metaestable del carbono.

6.2 Límites de fase

Un **diagrama de fases** de una sustancia muestra los intervalos de presión y temperatura en los que son termodinámicamente estables sus diferentes fases (Fig. 6.2). Las líneas que separan las diferentes zonas, que se denominan **límites de fase**, muestran los valores de p y T en los que coexisten las dos fases en equilibrio.

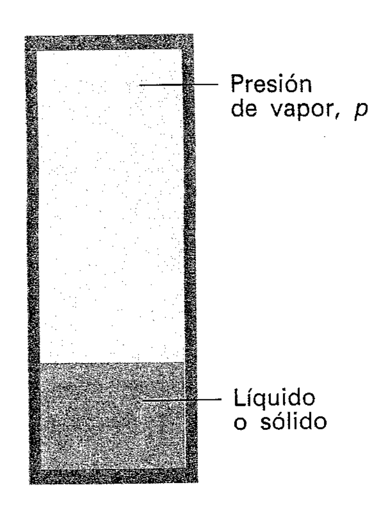
Consideremos una muestra líquida de una sustancia pura en un recipiente cerrado. La presión del vapor en equilibrio con el líquido recibe el nombre de **presión de vapor** de la sustancia (Fig. 6.3). Por tanto, el límite entre las fases líquido-vapor en el diagrama de fases muestra como varía la presión de vapor del líquido con la temperatura. De igual forma, el límite entre las fases sólido-vapor muestra la variación con la temperatura de la **presión de vapor de sublimación** del sólido. La presión de vapor de una sustancia se incrementa con la temperatura ya que a temperaturas más elevadas la distribución de Boltzmann puebla con mayor peso los estados de mayor energía que corresponden a las moléculas que se han separado de sus vecinas.



6.2 En este diagrama de fases se muestran las zonas definidas por los intervalos de presión y temperatura en los que las fases sólida, líquida y gas son estables (es decir, tienen un potencial químico menor). Por ejemplo, la fase sólida es la más estable a bajas temperaturas y presiones elevadas. En los siguientes párrafos se fijarán los límites precisos entre las distintas zonas.

(a) Puntos críticos y puntos de ebullición

Cuando se calienta un líquido en un recipiente abierto, el líquido se vaporiza sólo desde su superficie (se evapora). A la temperatura en la que la presión de vapor del líquido coincide con la presión externa, la vaporización se puede producir en todo el volumen del líquido y el vapor se puede expandir libremente en los alrededores. El proceso de vaporización libre en todo el volumen del líquido se denomina **ebullición**. La temperatura a la que la presión de vapor de un líquido es igual a la presión externa se denomina **temperatura de ebullición** a esa presión. En el caso especial de una presión externa de 1 atm, la temperatura de ebullición recibe el nombre de **punto de ebullición normal**, T_{eb}. Al cambiar 1 atm por 1 bar como presión estándar, resulta más ventajoso utilizar en su lugar el **punto de ebullición**



6.3 La presión de vapor de un líquido o un sólido es la presión ejercida por el vapor en equilibrio con la fase condensada.

estándar: es la temperatura a la que la presión alcanza 1 bar. Puesto que 1 bar es ligeramente menor que 1 atm (1.00 bar = 0.987 atm), el punto de ebullición estándar de un líquido es ligeramente inferior a su punto de ebullición normal. El punto de ebullición normal del agua es 100.0°C; su punto de ebullición estándar es 99.6°C.

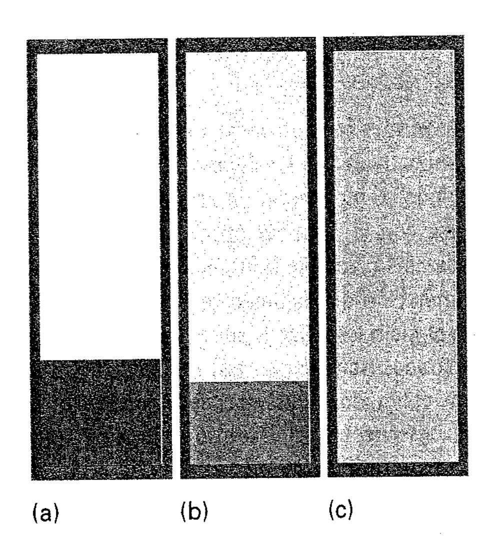
Cuando el líquido se calienta en un recipiente cerrado la ebullición no tiene lugar. En su lugar, la presión de vapor y, por consiguiente, la densidad del vapor, aumenta continuamente al incrementar la temperatura (Fig. 6.4). Simultáneamente, la densidad del líquido disminuye ligeramente debido a su expansión. Se llega a un punto en el que la densidad del vapor es igual a la del líquido que queda y desaparece la superficie entre las dos fases. La temperatura a la que se produce la desaparición de la superficie es la **temperatura crítica**, T_c, de la sustancia. Ya hemos encontrado antes esta propiedad en la Sección 1.4d. La presión de vapor a la temperatura crítica recibe el nombre de **presión crítica**, p_c. A la temperatura crítica y por encima de ella, una única fase uniforme, que recibe el nombre de **fluido supercrítico**, ocupa todo el recipiente sin que aparezca una interfase. Es decir, por encima de la temperatura crítica no puede existir la fase líquida de la sustancia.

(b) Puntos de fusión y puntos triples

La temperatura a la que, bajo una presión dada, las fases líquida y sólida de una sustancia coexisten en equilibrio se denomina **temperatura de fusión**. Puesto que una sustancia funde exactamente a la misma temperatura a la que se congela, la temperatura de fusión de una sustancia es la mima que su temperatura de congelación. La temperatura de congelación cuando la presión es 1 atm se denomina **punto de congelación normal**, T_f, y su punto de congelación a la presión de 1 bar recibe el nombre de **punto de congelación estándar**. En muchos casos la diferencia entre los puntos de congelación normal y estándar es despreciable. El punto de congelación normal se denomina también **punto de fusión normal**.

Existe un conjunto de condiciones bajo las que coexisten en equilibrio simultáneamente tres fases diferentes de una sustancia (normalmente, sólido, líquido y gas). Su representación en el diagrama es el **punto triple**, punto en el que se encuentran los tres límites de fase. La temperatura en el punto triple se indica T_3. El punto triple de una sustancia pura no se puede controlar: se produce a una presión y temperatura definidas, características de la sustancia. El punto triple del agua está a 273.16 K y 611 Pa (6.11 mbar, 4.58 Torr) de modo que las tres fases del agua (hielo, agua líquida y vapor de agua) no coexisten en equilibrio a ninguna otra combinación de presión y temperatura. Esta invarianza del punto triple es la base de su uso en la definición de la escala termodinámica de temperatura (Sección 4.2c).

Como se puede observar en la Figura 6.2, el punto triple marca la presión más baja a la que puede existir la fase líquida de una sustancia. Si (como es lo normal) la pendiente del límite sólido-líquido es la que se presenta en el diagrama, entonces el punto triple marca también la temperatura más baja a la que puede existir el líquido; la temperatura crítica es el límite superior.



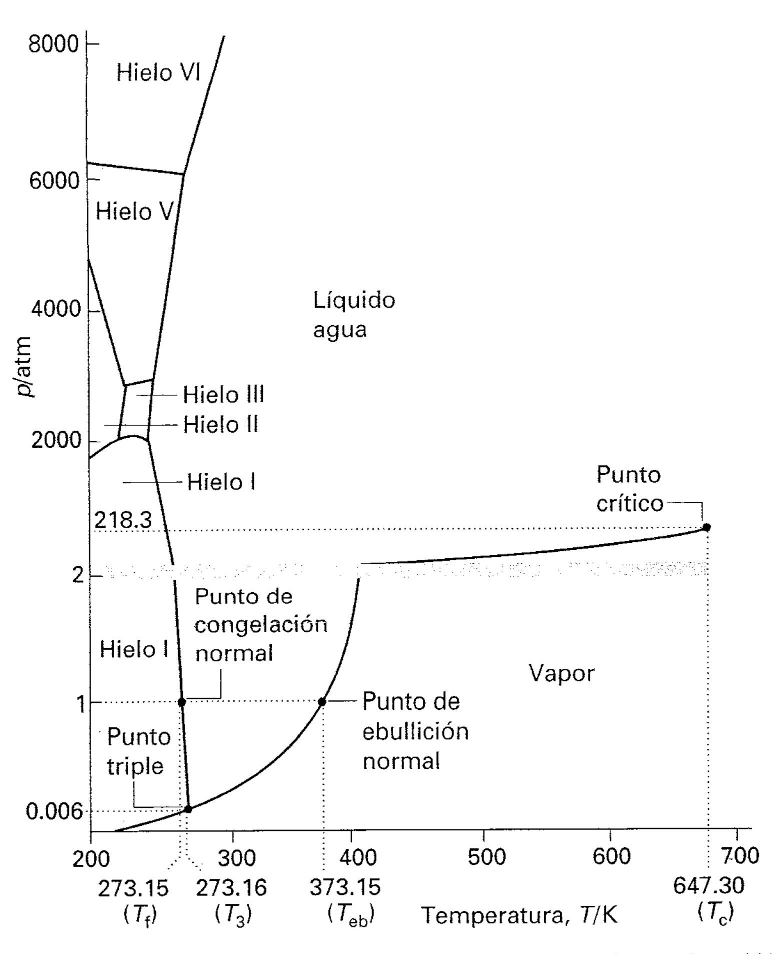
6.4 (a) Un líquido en equilibrio con su vapor. (b) Cuando se calienta un líquido en un recipiente cerrado, la densidad de la fase vapor aumenta y la del líquido disminuye ligeramente. Se llega a unas condiciones (c) en las que las dos densidades son iguales y la interfase entre los fluidos desaparece. Esta desaparición se produce a la temperatura crítica. El recipiente debe ser resistente: la temperatura crítica del agua es 374°C y la correspondiente presión de vapor es 218 atm.

6.3 Tres diagramas de fases típicos

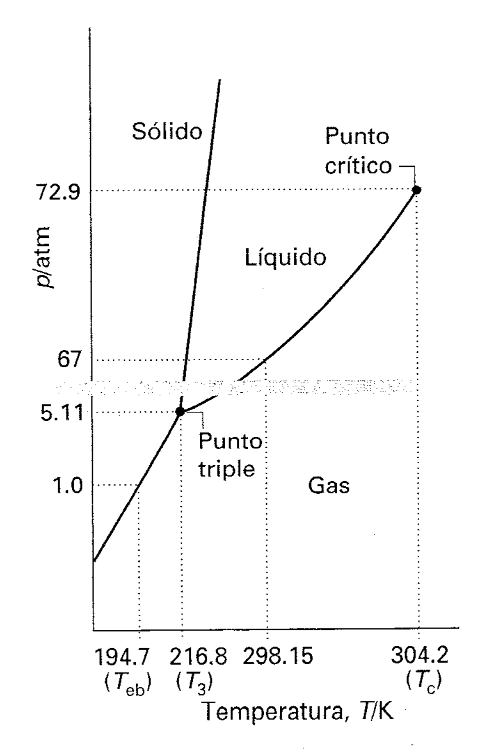
Enseñaremos ahora cómo aparece este conjunto de características en los diagramas de fases de sustancias puras.

(a) Agua

La Fig. 6.5 es el diagrama de fases del agua. El límite líquido-vapor en el diagrama de fases recoge cómo varía la presión de vapor del agua líquida con la temperatura. También es una representación de cómo varía la temperatura de ebullición con la presión: simplemente leemos la temperatura a la que la presión de vapor coincide con la presión atmosférica. El límite sólido-líquido muestra cómo varía la temperatura de fusión con la presión. Su eleva-



6.5 Diagrama de fases del agua obtenido experimentalmente que muestra las diferentes fases sólidas. Nótese el cambio de escala vertical a 2 atm.



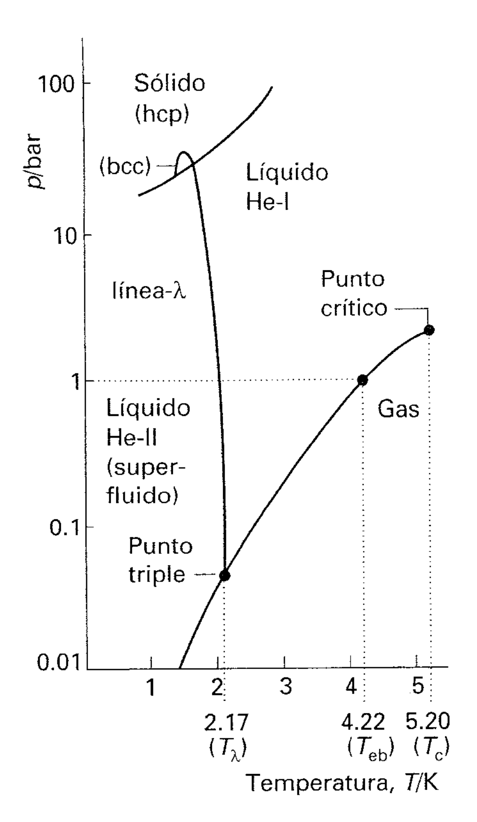
6.6 Diagrama de fases experimental del dióxido de carbono. Nótese que, como el punto triple aparece a presiones superiores a la atmosférica, no existe dióxido de carbono líquido en condiciones normales (como mínimo debe aplicarse una presión de 5.11 atm).

da pendiente indica que se necesitan presiones enormes para provocar cambios significativos. Obsérvese que la línea tiene una pendiente negativa hasta las 2000 atm, lo que significa que la temperatura de fusión disminuye cuando se incrementa la presión. La razón de este inusual comportamiento puede relacionarse con la disminución de volumen que se produce en la fusión, situación que hace que sea más favorable la transformación del sólido en líquido al incrementar la presión. La disminución del volumen se debe a que la estructura molecular del hielo es muy abierta: en el hielo los enlaces por puente de hidrógeno entre las moléculas de H_2O las mantiene separadas (también juntas) pero, debido a que al fundir se derrumba parcialmente la estructura, el líquido resulta más denso que el sólido.

El movimiento de los glaciares puede ser una consecuencia del descenso de la temperatura de fusión con la presión: el hielo del glaciar funde cuando es comprimido contra las aristas agudas de las piedras y rocas y el glaciar avanza. No obstante, para muchas sustancias la fusión superficial también se produce por debajo de su punto de fusión normal, por lo que la explicación del movimiento del glaciar (y el patinaje sobre hielo) puede ser más sutil. La reducción del potencial químico del agua por debajo del correspondiente al hielo puede tener su origen en diferencias en la energía de interacción entre el agua y el hielo y la superficie rocosa.

A presiones elevadas resultan estables diferentes formas estructurales de hielo al modificarse los enlaces entre las moléculas debido a tensiones. Alguna de estas fases (que se han venido a llamar hielo II, III, V, VI y VII)[1] funden a elevadas temperaturas. El hielo VII,

1 El hielo IV es un estado irreal termodinámicamente no estable o, posiblemente, transitorio.



6.7 Diagrama de fases del (^{4}He). La línea-λ marca las condiciones bajo las que las dos fases líquidas están en equilibrio. Helio-II es la fase superfluida. Nótese que se debe ejercer una presión superior a 20 bar para obtener helio sólido. Las etiquetas hcp y bcc indican fases sólidas diferentes en las que los átomos están empaquetados de distinta forma: hcp indica empaquetamiento hexagonal cerrado y bcc cúbico centrado en el cuerpo (en la Sección 21.1 se describen estas estructuras).

por ejemplo, funde a 100°C pero existe sólo por encima de 25 kbar. Nótese que aparecen cinco nuevos puntos triples en el diagrama distintos al punto en el que coexisten vapor, líquido y hielo I. Cada uno aparece a una presión y temperatura definidas que no se pueden modificar.

(b) Dióxido de carbono

El diagrama de fases del dióxido de carbono se muestra en la Fig. 6.6. Una de las características a destacar es la pendiente positiva del límite sólido-líquido (la dirección de esta línea es característica de muchas sustancias), que indica que la temperatura de fusión del dióxido de carbono sólido aumenta cuando se incrementa la presión. A destacar también que, debido a que el punto triple aparece a presiones superiores a 1 atm, no puede existir líquido a presiones atmosféricas normales sea cual sea la temperatura, por lo que el sólido sublima cuando se deja al aire (de ahí el nombre de "hielo seco"). Para obtener el líquido es necesario ejercer una presión de un mínimo de 5.11 atm. Los extintores de dióxido de carbono contienen normalmente líquido o gas comprimido; si líquido y gas están presentes en equilibrio, una temperatura de 25°C implica una presión de vapor de 67 atm. Cuando sale un chorro de gas a través de la válvula se enfría por efecto Joule-Thomson, por lo que si sale a un espacio en el que la presión es sólo de 1 atm, condensa en partículas de sólido finamente divididas parecidas a la nieve.

El dióxido de carbono supercrítico (es decir, dióxido de carbono comprimido por encima de su temperatura crítica) se utiliza en **cromatografía de fluido supercrítico** (SFC), un tipo de cromatografía en la que se utiliza un fluido supercrítico como fase móvil. Esta técnica sirve para separar lípidos y fosfolípidos y también para separar fuel-oil en alcanos, alquenos y arenos. Una aplicación más mundana del dióxido de carbono supercrítico es el proceso de extracción de la cafeína de los granos verdes de café.

(c) Helio

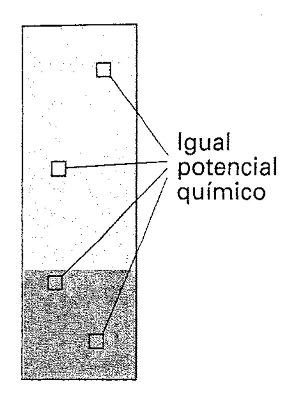
El diagrama de fases del helio se muestra en la Fig. 6.7. El helio se comporta de una forma poco usual a bajas temperaturas. Por ejemplo, las fases sólida y gas no se encuentran nunca en equilibrio, por mucho que se baje la temperatura: los átomos de He son tan ligeros que vibran en un movimiento de elevada amplitud incluso a muy bajas temperaturas, de manera que el sólido simplemente sufre sacudidas internas. Se puede obtener helio sólido, aunque únicamente comprimiendo los átomos mediante la aplicación de una presión.

Cuando se trata el helio a baja temperatura es necesario distinguir entre los isótopos ^{3}He y ^{4}He, debido a que los efectos mecanocuánticos llegan a ser relevantes y los dos isótopos difieren no sólo en masa sino también en el spin de su núcleo.[2] Debido a efectos mecanocuánticos, el helio-4 puro presenta una transición de fase líquido-líquido en su **línea-λ** (línea lambda); el porqué del nombre se explica en la Sección 6.7. La fase líquida marcada He-I se comporta como un líquido normal. La otra fase, He-II, es un **superfluido**. Se denomina así ya que fluye sin viscosidad. El diagrama de fases del helio-3 es distinto del diagrama de fases del helio-4, pero también posee una fase superfluida. El helio-3 tiene un comportamiento poco usual, ya que la entropía del líquido es menor que la del sólido y la fusión es exotérmica.

Estabilidad de una fase y transiciones de fase

Veamos ahora cómo se pueden explicar las características de los diagramas de fases que acabamos de describir utilizando consideraciones termodinámicas.

2 El spin nuclear es una propiedad mecanocuántica que analizaremos con mayor detalle en la Parte 2. En este momento podemos visualizarlo como un movimiento de revolución del núcleo. El núcleo ^{4}He tiene un spin cero; el núcleo ^{3}He tiene un spin no nulo.



6.8 Cuando están en equilibrio dos o más fases, el potencial químico de una sustancia (en una mezcla, de un componente) es el mismo en todas las fases y es el mismo en todos los puntos de cada fase.

6.4 Criterio termodinámico de equilibrio

Basaremos la discusión en la siguiente consecuencia del Segundo Principio:

> **En el equilibrio, el potencial químico de una sustancia es el mismo en toda la muestra, independientemente del número de fases que estén presentes.**

Cuando las fases sólida y líquida de una sustancia están en equilibrio, el potencial químico de la sustancia es el mismo en todo el líquido y en todo el sólido y es el mismo en ambas fases (Fig. 6.8).

Para comprobar la validez de esta afirmación, consideremos un sistema en el que el potencial químico de una sustancia sea μ_1 en un punto y μ_2 en otro. Estos puntos pueden estar en la misma o en diferentes fases. Cuando se transfiere una cantidad dn de sustancia desde un punto a otro, la energía de Gibbs del sistema varía en $-\mu_1\,\mathrm{d}n$ cuando el producto se pierde en 1 y varía $+\mu_2\,\mathrm{d}n$ si ese producto se añade en 2. La variación total es $\mathrm{d}G = (\mu_2 - \mu_1)\,\mathrm{d}n$. Si el potencial químico en 1 es mayor que en 2, la transferencia va acompañada de una disminución de G, lo que indica que tiende a producirse espontáneamente. Sólo si $\mu_1 = \mu_2$ no existirá variación de G y únicamente en estas condiciones el sistema estará en equilibrio.

Interpretación molecular 6.1 La tendencia a la igualdad del potencial químico es una forma disfrazada de la tendencia a incrementar la entropía expresada por el Segundo Principio. Supongamos que en 1 las moléculas experimentan fuerzas atractivas menos favorables que en 2. Entones, la entropía del medio aumentará si las moléculas migran desde 1 hasta 2, puesto que se cederá calor al medio incrementando su desorden. No obstante, para juzgar si un proceso es espontáneo, necesitamos considerar la variación total de entropía y ver si puede existir una diferencia de desorden molecular entre los dos puntos. Si el desorden de las moléculas en 1 es mayor que en 2, la entropía del sistema disminuirá cuando las moléculas migren desde 1 hasta 2. Por ejemplo, 1 podría ser una fase gas y 2 podría ser una fase líquida. La transferencia de moléculas desde 1 (gas) hasta 2 (líquido) es espontánea si el incremento de entropía del medio es superior a la disminución de entropía del sistema. La transferencia opuesta, desde 2 (líquido) hasta 1 (gas) es espontánea si el incremento del desorden del sistema es mayor que la disminución del desorden del medio. El proceso no es espontáneo en ninguno de los dos sentidos si las variaciones de entropía del sistema y el medio coinciden, lo que se expresa indicando que los potenciales químicos de las dos fases son iguales. El potencial químico tiene en cuenta las contribuciones de la variación de entalpía hacia el medio y la variación de entropía de las propias moléculas.

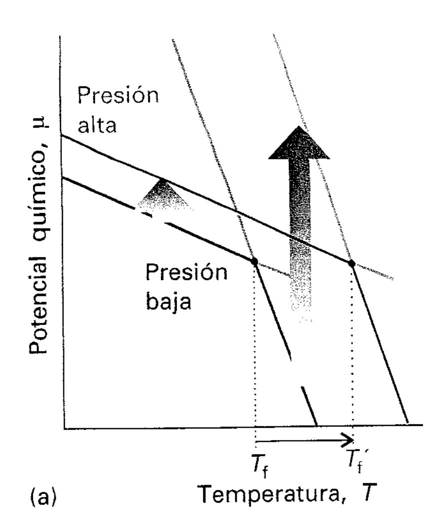
6.5 Dependencia de la estabilidad con las condiciones

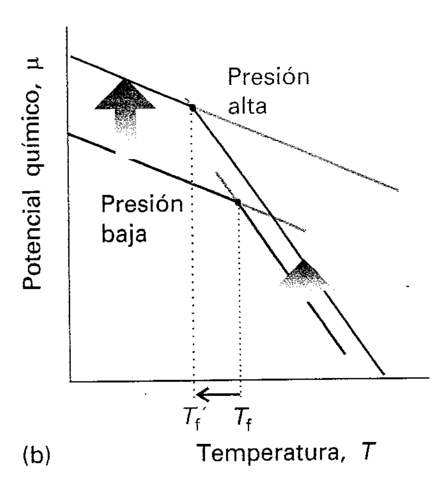
A bajas temperaturas, la fase sólida de una sustancia tiene el potencial químico menor y, suponiendo que la presión no sea demasiado baja, generalmente es la fase más estable. Cuando se incrementa la temperatura, puesto que los potenciales químicos de las fases varían con la temperatura de forma diferente, el potencial químico de otra fase (quizás otra fase sólida, un líquido o un gas) puede disminuir por debajo del correspondiente al sólido. Cuando ocurre esto, si es cinéticamente factible, tendrá lugar una transición de fase.

(a) Dependencia de la estabilidad de una fase con la temperatura

Tal como indica la Ec. 5.10, la dependencia de la energía de Gibbs con la temperatura se expresa en función de la entropía del sistema ($(\partial G/\partial T)_p = -S$). Puesto que el potencial químico de una sustancia pura es igual a la energía de Gibbs molar de la sustancia, se tiene:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m \qquad (1)$$





6.9 La dependencia del potencial químico con la presión es función del volumen molar de la fase. Las líneas muestran esquemáticamente el efecto producido por un aumento de presión sobre el potencial químico de las fases sólida y líquida (realmente, las líneas son curvas) y el efecto correspondiente sobre las temperaturas de congelación. (a) En este caso el volumen molar del sólido es menor que el del líquido y μ (s) aumenta menos que μ (l). El resultado es que la temperatura de congelación aumenta. (b) Aquí el volumen molar correspondiente al sólido es mayor que el del líquido (como en el agua), μ (s) aumenta más rápidamente que μ (l) y la temperatura de congelación disminuye.

Esta relación muestra que al aumentar la temperatura el potencial químico de una sustancia pura disminuye: $S_m > 0$ siempre, por lo que la pendiente de la representación de μ frente a T es negativa.

La Ec. 1 implica que la pendiente de la representación de μ frente a T es más pronunciada para los gases que para los líquidos, al ser S_m (g) > S_m (l). De igual forma, la pendiente es más pronunciada para un líquido que para el correspondiente sólido, al ser S_m (l) > S_m (s) prácticamente siempre debido al mayor desorden del líquido. En la Fig. 6.1 se muestra este comportamiento. La elevada pendiente negativa de μ (l) hace que éste aparezca por debajo de μ (s) cuando la temperatura es suficientemente elevada, situación en la que el líquido es la fase más estable: se funde el sólido. El potencial químico de la fase gas disminuye rápidamente al aumentar la temperatura (debido al elevado valor de la entropía de vaporización molar) alcanzándose una temperatura a partir de la cual es el menor. En estas condiciones el gas es la fase estable y el líquido se vaporiza. Cuando se produce una transición de fase, lo que realmente está ocurriendo es un cambio en los valores relativos de los potenciales químicos de las fases. La manera más fácil de provocar el cambio es modificando la temperatura de la muestra.

(b) Respuesta de la fusión frente a la presión aplicada

Muchas sustancias funden a temperaturas más elevadas cuando están bajo una presión. Es como si la presión impidiera la formación de la fase líquida menos densa. Las excepciones a este comportamiento incluyen al agua, para la que el líquido es más denso que el sólido. La aplicación de una presión sobre el agua favorece la formación de la fase líquida. Es decir, el agua congela a menor temperatura cuando se la somete a una presión.

Podemos racionalizar la respuesta de las temperaturas de fusión frente a la presión como sigue. La variación del potencial químico con la presión viene dada por (de la Ec. 5.10)

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m \qquad (2)$$

Esta ecuación muestra que la pendiente de la representación del potencial químico frente a la presión es igual al volumen molar de la sustancia. Un aumento de presión incrementa el potencial químico de cualquier sustancia pura (ya que $V_m > 0$). En la mayor parte de los casos V_m (l) > V_m (s), de modo que un aumento de presión provoca un mayor incremento del potencial químico del líquido que del sólido. Como se muestra en la Fig. 6.9a, en este caso la presión actúa incrementando ligeramente la temperatura de fusión. Por el contrario, para el agua V_m (l) < V_m (s) y un aumento de presión incrementa el potencial químico del sólido más que el del líquido. En este caso, la temperatura de fusión disminuye ligeramente (Fig. 6.9b).

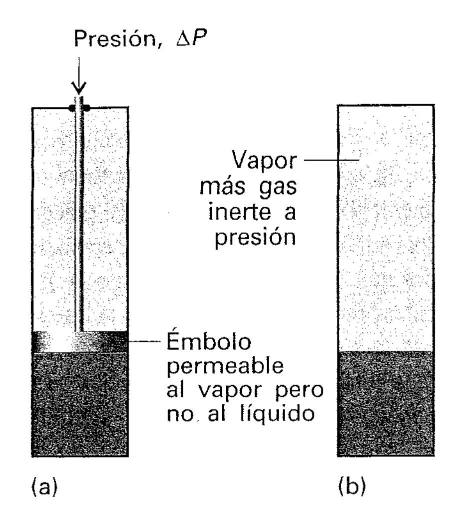
Ejemplo 6.1 Valoración del efecto de la presión sobre el potencial químico

Calcular el efecto del incremento de la presión de 1.00 bar a 2.00 bar a 0°C sobre los potenciales químicos del hielo y del agua. En estas condiciones, la densidad del hielo es 0.917 g cm^{-3} y la del agua líquida 0.999 g cm^{-3}.

Método A partir de la Ec. 2, sabemos que la variación del potencial químico de una sustancia incompresible cuando se varía la presión un Δp es $\Delta\mu = V_m \Delta p$. Por tanto, para responder a la pregunta necesitamos conocer los volúmenes molares de las dos fases del agua. Estos valores se obtienen a partir de los datos de densidad, ρ, y de la masa molar, M, mediante la relación $V_m = M/\rho$. Posteriormente se utiliza la expresión

$$\Delta\mu = \frac{M\Delta p}{\rho}$$

Convertir todos los datos a unidades SI y utilizar 1 Pa m^3 = 1 J.



6.10 Se puede aplicar una presión sobre una fase condensada (a) comprimiendo mecánicamente la fase condensada o (b) sometiéndola a un gas inerte a presión. Cuando se aplica una presión, la presión de vapor de la fase condensada aumenta.

Respuesta La masa molar del agua es 18.02 g mol^{-1} (1.802 × 10^{-2} kg mol^{-1}); así,

$$\Delta\mu\,(\text{hielo}) = \frac{(1.802\times10^{-2}\ \text{kg mol}^{-1})\times(1.00\times10^{5}\ \text{Pa})}{917\ \text{kg m}^{-3}} = +1.97\ \text{J mol}^{-1}$$

$$\Delta\mu\,(\text{agua}) = \frac{(1.802\times10^{-2}\ \text{kg mol}^{-1})\times(1.00\times10^{5}\ \text{Pa})}{999\ \text{kg m}^{-3}} = +1.80\ \text{J mol}^{-1}$$

Comentario El potencial químico del hielo aumenta más rápidamente que el del agua por lo que, si inicialmente están en equilibrio a 1 bar, a 2 bar el hielo tenderá a fundir.

Autoevaluación 6.1 Calcular el efecto de un incremento de presión de 1 bar sobre las fases líquida y sólida del dióxido de carbono (de masa molar 44.0 g mol^{-1}) en equilibrio, cuyas densidades son 2.35 y 2.5 g cm^{-3}, respectivamente.

[$\Delta\mu$ (l) = +1.87 J mol^{-1}, $\Delta\mu$ (s) = +1.76 J mol^{-1}; formas sólidas]

(c) Efecto de la presión aplicada sobre la presión de vapor

Cuando se aplica una presión sobre una fase condensada, su presión de vapor aumenta: de hecho, las moléculas salen de la fase y escapan como gas. Se puede ejercer una presión sobre una fase condensada mecánicamente o sometiéndola a la presión ejercida por un gas inerte (Fig. 6.10); en este último caso, la presión de vapor es la presión parcial del vapor en equilibrio con una fase condensada y hablamos de una **presión parcial de vapor** de la sustancia. Una complicación (que ahora ignoraremos) es que, si la fase condensada es un líquido, el gas que ejerce la presión puede disolverse y modificar sus propiedades. Otra complicación es que las moléculas de la fase gas pueden atraer moléculas fuera del líquido mediante un proceso de **solvatación del gas**, la unión de moléculas a las especies de la fase gas.

La relación cuantitativa entre la presión de vapor, p, cuando se aplica una presión ΔP y la presión de vapor p^* del líquido en ausencia de una presión adicional es

$$p = p^*\,e^{V_m\Delta P/RT} \qquad (3)^\circ$$

Esta ecuación muestra cómo aumenta la presión de vapor cuando se incrementa la presión que actúa sobre la fase condensada.

Justificación 6.1

Calculamos la presión de vapor de un líquido bajo una presión utilizando el hecho de que en el equilibrio los potenciales químicos del líquido y su vapor son iguales: μ (l) = μ (g). Se observa que, para cualquier cambio que mantenga el equilibrio, la variación resultante de μ (l) debe coincidir con la variación en μ (g); por tanto, se puede escribir dμ (g) = dμ (l). Cuando se aumenta en un dP la presión P ejercida sobre el líquido, el potencial químico del líquido varía en dμ (l) = V_m (l) dP. El potencial químico del vapor varía en dμ (g) = V_m (g) dp, siendo dp la variación de presión de vapor que intentamos calcular. Si tratamos el vapor como un gas ideal, se puede reemplazar el volumen molar por V_m (g) = RT/p, obteniendo

$$d\mu\,(g) = \frac{RT\,dp}{p}$$

Igualemos ahora las variaciones de los potenciales químicos del vapor y del líquido:

$$\frac{RT\,dp}{p} = V_m\,(l)\,dP$$

Esta expresión se puede integrar una vez se conozcan los límites de integración.

Cuando no hay una presión adicional actuando sobre el líquido, P (la presión que sufre el líquido) es igual a la presión de vapor normal p^*; así, si $P = p^*$, también $p = p^*$. Cuando existe una presión adicional ΔP sobre el líquido, tenemos que $P = p + \Delta P$ y la presión de vapor es p (el valor que pretendemos encontrar). El efecto de la presión sobre la presión de vapor es lo suficientemente pequeño como para que resulte una buena aproximación sustituir p en $p + \Delta P$ por la propia p^* y tomar como límite superior de la integral $p^* + \Delta P$. Las integrales a resolver son, pues, las siguientes:

$$RT\int_{p^*}^{p} \frac{dp}{p} = \int_{p^*}^{p^*+\Delta P} V_m(\mathrm{l})\,dP$$

Supongamos ahora que el volumen molar de un líquido se mantiene constante en el pequeño intervalo de presiones de trabajo. En estas condiciones las dos integrales son sencillas, dando

$$RT\ln\left(\frac{p}{p^*}\right) = V_m(\mathrm{l})\,\Delta P$$

que reordenado da la Ec. 3.

Ejemplo 6.2 Estimación del efecto de la presión sobre la presión de vapor

Deducir una expresión a partir de la Ec. 3 que sea válida para pequeñas variaciones de presión de vapor y calcular la fracción de incremento de la presión de vapor de agua para un aumento de presión de 10 bar a 25°C.

Método La pregunta plantea la aproximación del término de la derecha de la Ec. 3 para valores pequeños del exponente. Para realizar la aproximación se utiliza el desarrollo en serie de la función exponencial e^x, $1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \cdots$; para $x \ll 1$, $e^x \approx 1 + x$ es una aproximación aceptable.

Respuesta Si $V_m\Delta p/RT \ll 1$, la función exponencial del término de la derecha de la Ec. 3 se puede aproximar a $1 + V_m\Delta p/RT$:

$$p \approx p^*\left(1 + \frac{V_m\Delta p}{RT}\right)$$

que se puede reordenar según

$$\frac{p - p^*}{p^*} \approx \frac{V_m\Delta P}{RT}$$

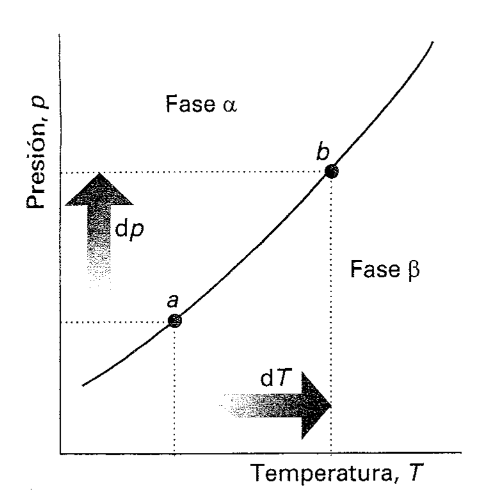
Para el agua (cuya densidad es 0.997 g cm^{-3} a 25°C y, por tanto, su volumen molar es 18.1 $cm^3\ mol^{-1}$)

$$\frac{V_m\Delta P}{RT} = \frac{(1.81\times10^{-5}\ m^3\ mol^{-1})\times(1.0\times10^6\ Pa)}{(8.3145\ J\ K^{-1}\ mol^{-1})\times(298\ K)} = 7.3\times10^{-3}$$

Puesto que $V_m\Delta P/RT \ll 1$, se puede utilizar la fórmula aproximada y se obtiene $(p - p^*)/p^* = 7.3\times10^{-3}$, es decir, se ha producido un incremento del 0.73 %.

Autoevaluación 6.2 Calcular el efecto de un aumento de presión de 100 bar sobre la presión de vapor de benceno a 25°C, condiciones en las que tiene una densidad de 0.879 g cm^{-3}.

[36 %; puesto que la variación es elevada, utilizar la Ec. 3]



6.11 Cuando se aplica una presión sobre un sistema en el que existen dos fases en equilibrio (en *a*), se perturba el equilibrio. Éste se puede recuperar variando la temperatura, esto es, desplazando el estado del sistema hasta *b*. La conclusión es que existe una relación entre dp y dT que asegura que el sistema permanece en equilibrio cuando se modifican ambas variables.

6.6 Posición de los límites de fase

Podemos hallar la posición exacta de los límites de fase –las presiones y las temperaturas a las que pueden coexistir dos fases– haciendo uso de la condición de que, cuando dos fases están en equilibrio, sus potenciales químicos deben coincidir. Así, si dos fases α y β están en equilibrio,

$$\mu_\alpha(p, T) = \mu_\beta(p, T) \tag{4}$$

Resolviendo esta ecuación con p en función de T, conseguiremos una expresión para el límite de fase.

(a) Las pendientes de los límites de fase

El estudio de las pendientes dp/dT resulta ser la forma más sencilla de analizar los límites de fase.

Consideremos que se produce una variación infinitesimal de p y T, pero de manera que las dos fases α y β se mantengan en equilibrio. Inicialmente los potenciales químicos de las dos fases son iguales (las dos fases están en equilibrio). Se mantienen iguales cuando se modifican las condiciones hasta otro punto en el límite de fase, en el que las dos fases continúan en equilibrio (Fig. 6.11). Por tanto, la variación de los potenciales químicos de las dos fases debe ser la misma, por lo que se puede escribir $d\mu_\alpha = d\mu_\beta$. De acuerdo con la Ec. 5.9 se puede plantear:

$$d\mu = -S_m\, dT + V_m dp$$

para cada fase, por lo que

$$-S_{\alpha,m}\, dT + V_{\alpha,m} dp = -S_{\beta,m}\, dT + V_{\beta,m} dp$$

donde $S_{\alpha,m}$ y $S_{\beta,m}$ son las entropías molares de las fases y $V_{\alpha,m}$ y $V_{\beta,m}$ son sus volúmenes molares. Así,

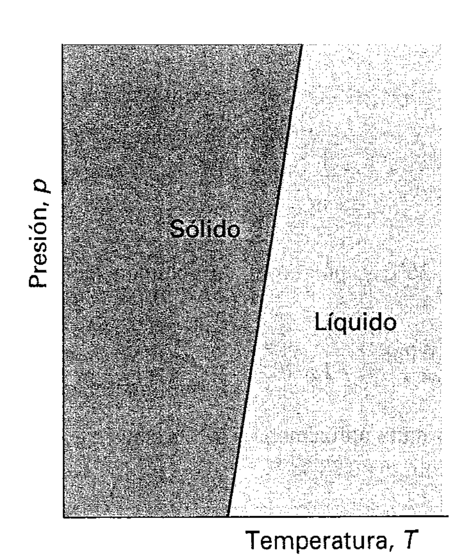
$$(V_{\beta,m} - V_{\alpha,m})\, dp = (S_{\beta,m} - S_{\alpha,m})\, dT \tag{5}$$

que se puede reordenar para dar la **ecuación de Clapeyron**:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs}S}{\Delta_{trs}V} \tag{6}$$

En esta expresión $\Delta_{trs}S = S_{\beta,m} - S_{\alpha,m}$ y $\Delta_{trs}V = V_{\beta,m} - V_{\alpha,m}$ son la entropía y el volumen de la transición de fase. La ecuación de Clapeyron es una expresión exacta para la pendiente del límite de fase y es aplicable a cualquier equilibrio de fase de una sustancia pura.

(b) El límite sólido-líquido



6.12 Un límite típico entre las fases sólido-líquido presenta una elevada pendiente. El signo de esta pendiente implica que, al aumentar la presión, se incrementa la temperatura de fusión. La mayor parte de sustancias se comportan de esta forma.

La fusión viene acompañada por una variación de entalpía molar $\Delta_{fus}H$ y se produce a una temperatura T. La entropía molar de fusión a T es, pues, $\Delta_{fus}H/T$ y la ecuación de Clapeyron resulta

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{fus}H}{T\Delta_{fus}V} \tag{7}$$

donde $\Delta_{fus}V$ es la variación de volumen molar que se produce en la fusión. La entalpía de fusión es positiva (la única excepción es el helio-3) y la variación de volumen molar generalmente es positiva y siempre pequeña. En consecuencia, la pendiente dp/dT es muy elevada y generalmente positiva (Fig. 6.12).

La fórmula para el límite de fase se puede obtener integrando dp/dT, suponiendo que tanto $\Delta_{fus}H$ como $\Delta_{fus}V$ varían tan poco con la temperatura y la presión que se pueden considerar constantes. Si la temperatura de fusión es T^* cuando la presión es p^*, y T cuando la presión es p, la integración a realizar es

$$\int_{p^*}^{p} dp = \frac{\Delta_{fus}H}{\Delta_{fus}V} \int_{T^*}^{T} \frac{dT}{T}$$

Así, la ecuación aproximada del límite sólido-líquido es

$$p = p^* + \frac{\Delta_{fus}H}{\Delta_{fus}V} \ln\left(\frac{T}{T^*}\right) \quad (8)$$

Originalmente, esta ecuación fue obtenida por otro Thomson-James, hermano de William, Lord Kelvin. Cuando T es similar a T^*, se puede hacer una aproximación sobre el desarrollo en serie del logaritmo según,

$$\ln\left(\frac{T}{T^*}\right) = \ln\left(1 + \frac{T - T^*}{T^*}\right) \approx \frac{T - T^*}{T^*}$$

ya que $\ln(1 + x) \approx x$ cuando $x \ll 1$; así,

$$p \approx p^* + \frac{(T - T^*)\Delta_{fus}H}{T^*\Delta_{fus}V} \quad (9)$$

En una representación de p frente a T, esta expresión es la ecuación de una línea recta quasi-vertical (similar a la de la Fig. 6.12).

(c) El límite líquido-vapor

La entropía de vaporización a la temperatura T es igual a $\Delta_{vap}H/T$; la ecuación de Clapeyron para el límite líquido-vapor es, pues,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T\Delta_{vap}V} \quad (10)$$

La entalpía de vaporización es positiva; $\Delta_{vap}V$ es elevado y positivo. Así pues, dp/dT es positiva, pero es mucho menor que para el límite sólido-líquido. Por consiguiente, dT/dp es elevada indicando que la temperatura de ebullición depende más de la presión que la temperatura de fusión.

Ejemplo 6.3 Estimación del efecto de la presión sobre el punto de ebullición

Estimar el efecto que produce un incremento de presión sobre el punto de ebullición de un líquido.

Método Para utilizar la Ec. 10 necesitamos estimar el término de la derecha. En el punto de ebullición, el término $\Delta_{vap}H/T$ es la constante de Trouton (Sección 4.3a). Puesto que el volumen molar del gas es mucho mayor que el volumen molar del líquido, se puede escribir

$$\Delta_{vap}V = V_m(g) - V_m(l) \approx V_m(g)$$

y se toma V_m (g) como el volumen molar de un gas ideal (al menos a presiones bajas).

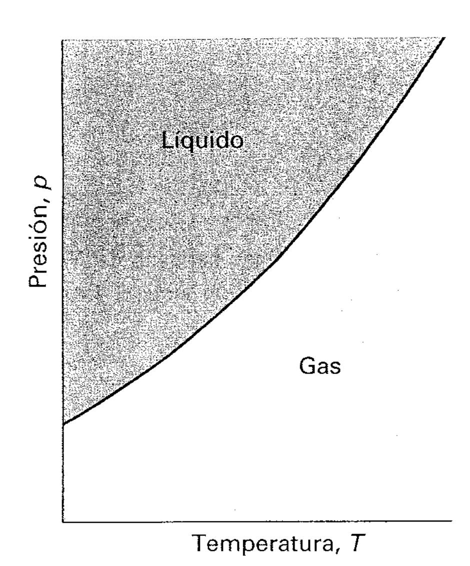
Respuesta El valor de la constante de Trouton es 85 J K^{-1} mol^{-1}. El volumen molar de un gas ideal es alrededor de 25 L mol^{-1} a 1 atm y un poco por encima de la temperatura ambiente. Así,

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{85\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}}{25 \times 10^{-3}\ \text{m}^3\ \text{mol}^{-1}} = 3.4 \times 10^3\ \text{PaK}^{-1}$$

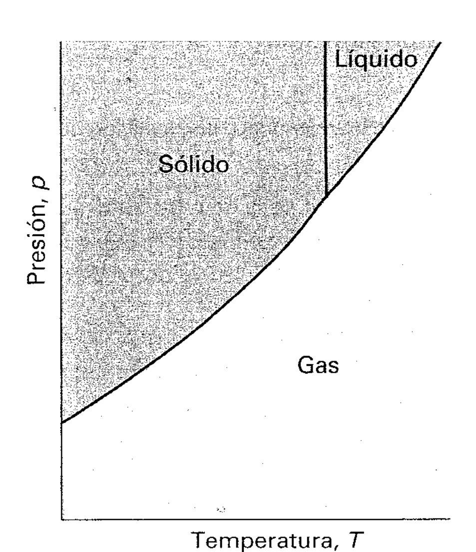
Este valor corresponde a 0.034 atm K^{-1}, por lo que dT/dp = 30 K atm^{-1}. Así pues, cabe esperar que una variación de presión de + 0.1 atm modifique el punto de ebullición alrededor de +3K.

Autoevaluación 6.3 Estimar dT/dp para el agua en su punto de ebullición normal utilizando la información recogida en la Tabla 4.2 y V_m (g) = RT/p.

[28 K atm^{-1}]



6.13 Un límite típico entre las fases líquido-vapor. Se puede visualizar el límite como la representación de la presión de vapor frente a la temperatura. Nótese que, en algunas representaciones de los diagramas de fases en las que se utiliza una escala logarítmica de presión, el límite de fase tiene una curvatura opuesta (ver Fig. 6.7). El límite de fase acaba en el punto crítico (no mostrado).



6.14 Cerca del punto en el que coinciden (el punto triple), el límite sólido-gas tiene una pendiente más pronunciada que el límite líquido-gas, debido a que la entalpía de sublimación es mayor que la entalpía de vaporización mientras que las correspondientes temperaturas en la ecuación de Clausius-Clapeyron de la pendiente tienen valores similares.

Puesto que el volumen molar del gas es mucho mayor que el volumen molar del líquido, se puede escribir $\Delta_{vap}V \approx V_m$ (g) (ver el ejemplo anterior). Además, si el gas se comporta idealmente, V_m (g) = RT/p. Estas dos aproximaciones convierten a la ecuación exacta de Clapeyron en

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T(RT/p)}$$

que reordenándola da la **ecuación de Clausius-Clapeyron**, expresión de la variación de la presión de vapor con la temperatura:

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2} \qquad (11)°$$

(Hemos aplicado $dx/x = d\ln x$.) Si consideramos también que la entalpía de vaporización es independiente de la temperatura, la integración de esta ecuación da

$$p = p^* e^{-\chi} \qquad \chi = \frac{\Delta_{vap}H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right) \qquad (12)°$$

donde p^* es la presión de vapor correspondiente a la temperatura T^* y p la presión de vapor correspondiente a T. La Ec. 12 es la curva que representa el límite líquido-vapor en la Fig. 6.13. La línea no continúa por encima de la temperatura crítica T_c, ya que por encima de esta temperatura no existe el líquido.

(d) El límite sólido-vapor

La única diferencia a considerar entre este caso y el anterior es la sustitución de la entalpía de vaporización por la entalpía de sublimación, $\Delta_{sub}H$. Debido a que la entalpía de sublimación es mayor que la entalpía de vaporización, la ecuación predice una pendiente más pronunciada para la curva de sublimación que para la curva de vaporización a temperaturas similares, es decir, cerca de las condiciones en que el sólido funde (Fig. 6.14).

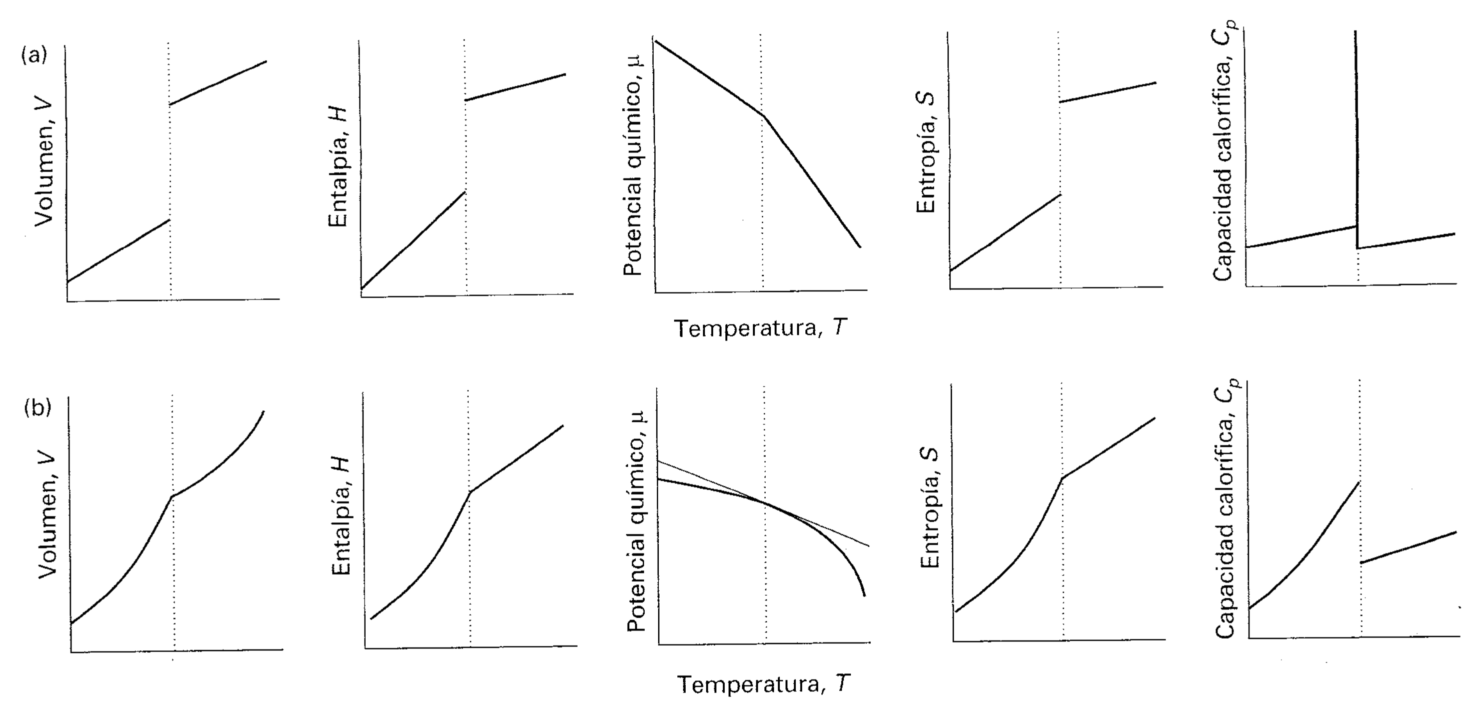
6.7 Clasificación de Ehrenfest de las transiciones de fase

Existen muchos tipos distintos de transición de fase, que engloban ejemplos comunes similares a la fusión y la vaporización y ejemplos menos comunes como las transiciones sólido-sólido, conductor-superconductor y fluido-superfluido. Veremos ahora que es posible utilizar las magnitudes termodinámicas de las sustancias para clasificar las transiciones de fase en distintos tipos, dedicando una especial atención al comportamiento del potencial químico. El esquema de clasificación fue propuesto por Paul Ehrenfest y se conoce como la **clasificación de Ehrenfest**.

Muchas transiciones de fase que nos son familiares, como la fusión o la vaporización, van acompañadas de variaciones de entalpía y volumen. Estos cambios afectan a las pendientes de los potenciales químicos de las fases presentes a ambos lados de la transición. Así, en la transición entre una fase α y una fase β se tiene,

$$\left(\frac{\partial\mu_\beta}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial\mu_\alpha}{\partial p}\right)_T = V_{\beta,m} - V_{\alpha,m} = \Delta_{trs}V$$
$$\left(\frac{\partial\mu_\beta}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial\mu_\alpha}{\partial T}\right)_p = -S_{\beta,m} + S_{\alpha,m} = -\Delta_{trs}S = -\frac{\Delta_{trs}H}{T_{trs}} \qquad (13)$$

Puesto que $\Delta_{trs}V$ y $\Delta_{trs}H$ no son cero para la fusión y la vaporización, resulta que para estas transiciones las pendientes de las representaciones del potencial químico frente a la presión o la temperatura son diferentes a ambos lados de la transición (Fig. 6.15a). En otras palabras, las primeras derivadas de los potenciales químicos con respecto a la presión y la temperatura son discontinuas en la transición. Una transición en la que la primera derivada respecto a la temperatura es discontinua se clasifica como una **transición de fase de primer orden**.

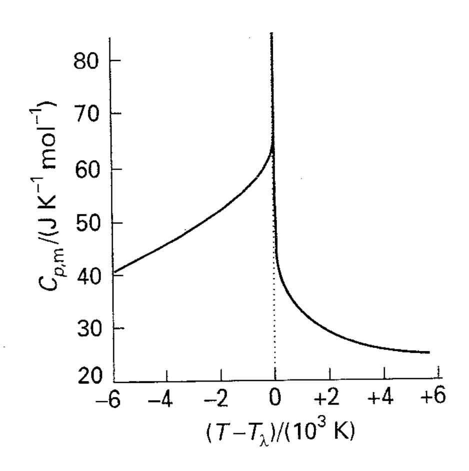


6.15 Variación de magnitudes termodinámicas que acompañan a las transiciones de fase (a) de primer orden y (b) de segundo orden.

La capacidad calorífica a presión constante C_p de una sustancia es la pendiente de la representación de la entalpía frente a la temperatura. En una transición de fase de primer orden, se produce una variación finita de H para una variación infinitesimal de la temperatura. Por tanto, en la transición la capacidad calorífica es infinita. La explicación física es que la transición está controlada más por el calentamiento que por el incremento de la temperatura. Por ejemplo, la ebullición del agua se mantiene a la misma temperatura aunque se esté suministrando calor.

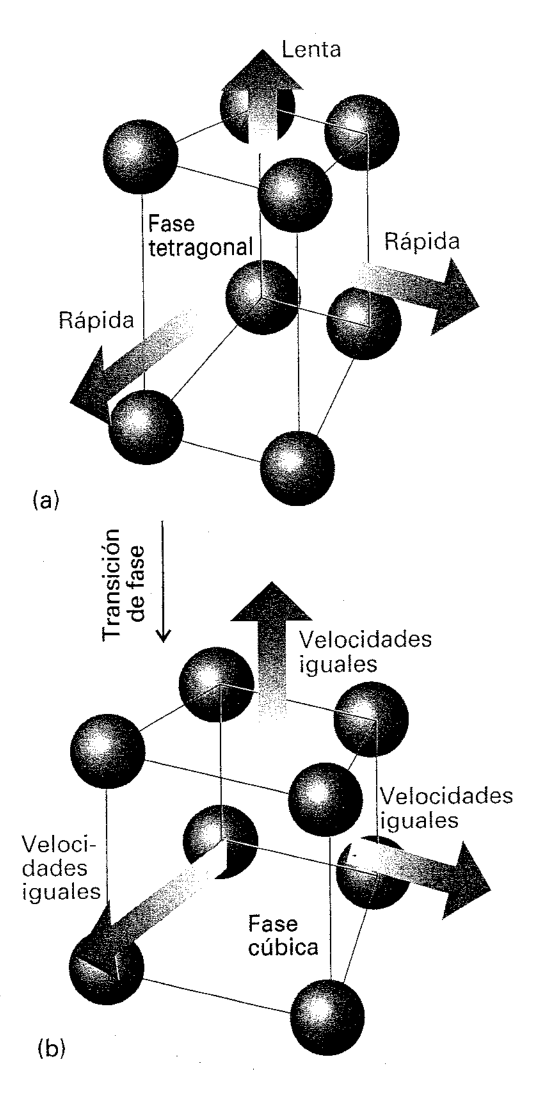
En la clasificación de Ehrenfest, una **transición de fase de segundo orden** es aquella en la que la primera derivada de μ con respecto a la temperatura es continua, pero la segunda derivada es discontinua. Una pendiente continua de μ (una gráfica con la misma pendiente a ambos lados de la transición) implica que el volumen y la entropía (y de ahí la entalpía) no cambian en la transición (Fig. 6.15b). La capacidad calorífica es discontinua en la transición pero en este caso no tiende a infinito. Un ejemplo de transición de fase de segundo orden es la transición conductor-superconductor en metales a bajas temperaturas.

El término **transición-λ** se aplica a una transición de fase que no es de primer orden aunque la capacidad calorífica se hace infinita en la temperatura de transición. Típicamente, la capacidad calorífica de un sistema que presenta este tipo de transición comienza a aumentar mucho antes de la transición (Fig. 6.16) y la forma de la curva de la capacidad calorífica se asemeja a la letra griega lambda. Este tipo de transición incluye transiciones orden-desorden en aleaciones, la aparición del ferromagnetismo y la transición fluido-superfluido del helio líquido.



6.16 Curva-λ del helio en la que la capacidad calorífica aumenta hasta el infinito. La forma de esta curva es el origen del nombre transición-λ.

Interpretación molecular 6.2 Un tipo de transiciones de segundo orden está asociado al cambio de simetría de la estructura cristalina de un sólido. Supongamos que la disposición de los átomos del sólido es parecida a la representada en la Fig. 6.17a, con una dimensión (técnicamente, la celda unidad) más larga que las otras dos, que son iguales. Una estructura cristalina de este tipo se clasifica como tetragonal (ver Sección 21.1). Además, supongamos que las dos dimensiones más cortas aumentan más que la larga cuando se incrementa la temperatura.



6.17 Una versión de una transición de fase de segundo orden en la que al incrementar la temperatura, (a) una fase tetragonal se expande con mayor rapidez en dos direcciones que en la tercera transformándose en una fase cúbica que, (b) se expande uniformemente en las tres direcciones. No existe una reorganización de los átomos a la temperatura de transición por lo que no hay entalpía de transición.

Llegará un momento en el que las tres dimensiones serán iguales. En este punto, el cristal tiene simetría cúbica (Fig. 6.17b) y a temperaturas superiores se expandirá por igual en las tres direcciones (puesto que ya no existe ninguna diferencia entre ellas). Ha tenido lugar la transición de fase tetragonal → cúbica y, puesto que no se ha producido una discontinuidad en la energía de interacción entre los átomos o el volumen que ocupan, la transición no es de primer orden.

La transición orden-desorden en latón-β (CuZn) es un ejemplo de transición-λ. La fase de baja temperatura es un conjunto ordenado de átomos de Cu y Zn alternados. La fase de temperatura elevada es un conjunto al azar de átomos (Fig. 6.18). A $T = 0$ el orden es perfecto y, a medida que se eleva la temperatura, aparecen islas desordenadas. Las islas se forman debido a que la transición es cooperativa en el sentido de que, una vez dos átomos han intercambiado sus posiciones, les resulta más fácil a los de los alrededores intercambiar las suyas. Las islas crecen en extensión y ocupan todo el cristal a la temperatura de transición (742 K). La capacidad calorífica aumenta al acercarse la temperatura de transición, ya que la naturaleza cooperativa de la transición nos permite suponer que al calor suministrado le es cada vez más fácil forzar la transición de fase que ser almacenado como movimiento térmico.

La física de la superficie líquida

Hasta ahora nos hemos concentrado en las propiedades de los límites en el diagrama de fases de una sustancia. Sin embargo, los límites *físicos* entre las fases, como la superficie cuando un sólido está en contacto con un líquido o un líquido está en contacto con vapor, presentan interesantes propiedades. En esta sección nos centraremos en la interfase líquido-vapor por el interés que presenta su movilidad. El Capítulo 28 trata de las superficies sólidas y su importante papel en la catálisis.

6.8 Tensión superficial

Los líquidos tienden a adoptar formas que minimicen su área superficial, condiciones en las que existe un mayor número de moléculas en el interior de la fase que están totalmente rodeadas, y por tanto interaccionando, con las vecinas. Las gotas de líquido tienden a ser esféricas, debido a que la esfera es la forma geométrica con menor relación superficie-volumen. No obstante, existen otras fuerzas presentes que compiten con la tendencia a adoptar la forma ideal como, por ejemplo, la gravedad que puede aplastar las esferas formando los charcos o los océanos.

Los efectos superficiales se pueden estudiar utilizando el lenguaje de las energías de Helmholtz y Gibbs. La conexión entre estas magnitudes y el área superficial la da el trabajo necesario para modificar en una cierta extensión el área y el hecho de que dA y dG sean iguales (bajo diferentes condiciones) al trabajo realizado al variar la energía de un sistema. El trabajo necesario para modificar el área superficial, σ, de una muestra en una cantidad infinitesimal $d\sigma$, es proporcional a $d\sigma$ y se escribe,

$$dw = \gamma d\sigma \qquad [14]$$

La constante de proporcionalidad, γ, recibe el nombre de **tensión superficial**; sus dimensiones son energía/área y sus unidades son normalmente joules por metro cuadrado (J m^{-2}). Sin embargo, tal como se hace en la Tabla 6.1, los valores de γ se suelen dar en newtons por metro (N m^{-1}, ya que 1 J = 1 N m). El trabajo necesario para formar una superficie a volumen y temperatura constantes se puede identificar con la variación de la energía de Helmholtz y se puede escribir

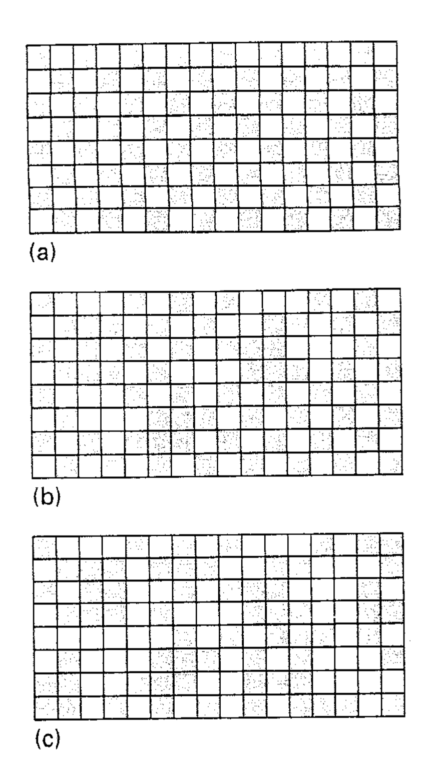
$$dA = \gamma d\sigma \qquad (15)$$

Puesto que la energía de Helmholtz disminuye ($dA < 0$) si el área superficial disminuye ($d\sigma < 0$), las superficies tienen una tendencia natural a contraerse. Ésta es una manera más formal de expresar lo que habíamos descrito anteriormente.

Tabla 6.1* Tensiones superficiales de líquidos a 293 K

	γ/(mN m^{-1})**
Benceno	28.88
Mercurio	472
Metanol	22.6
Agua	72.75

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos* al final de este volumen.
** Nótese que 1 N m^{-1} = 1 J m^{-2}.



6.18 Una transición orden-desorden. (a) A $T = 0$, existe un orden perfecto, con diferentes tipos de átomos ocupando posiciones alternas. (b) Al aumentar la temperatura, los átomos intercambian sus posiciones formándose islas de cada tipo de átomos en zonas concretas del sólido. Parte del orden original sobrevive. (c) Por encima de la temperatura de transición, las islas se forman aleatoriamente en toda la muestra.

Ejemplo 6.4 Uso de la tensión superficial

Calcular el trabajo necesario para elevar hasta una altura h un alambre de longitud l que arrastra la superficie de un líquido, tal como se muestra en el montaje de la Fig. 6.19. Despreciar la energía potencial gravitatoria.

Método De acuerdo con la Ec. 14, el trabajo para crear un área superficial es $w = \gamma\sigma$, suponiendo que la tensión superficial no varía mientras se está formando la superficie. Por tanto, todo lo que necesitamos es calcular el área superficial de un rectángulo de dos caras formado al sacar el bastidor del líquido.

Respuesta Cuando se levanta el alambre de longitud l hasta una altura h, se incrementa el área del líquido en dos veces el área del rectángulo (puesto que existe superficie en las dos caras). El incremento total es pues $2lh$ y el trabajo realizado $2\gamma lh$.

Comentario El trabajo se puede expresar como una fuerza × distancia, escribiéndolo como $2\gamma l \times h$ e identificando γl como la fuerza opuesta que actúa sobre la varilla de longitud l. Ésta es la razón por la que γ recibe el nombre de tensión y por la que las unidades que se le asignan normalmente son newtons por metro (N m^{-1}, por lo que γl es una fuerza en newtons).

Autoevaluación 6.4 Calcular el trabajo necesario para crear una cavidad esférica de radio r en un líquido de tensión superficial γ.

$[4\pi r^2\gamma]$

6.9 Superficies curvas

La minimización del área superficial de un líquido puede dar lugar a la formación de una superficie curva, tal como ocurre en una burbuja. Comprobaremos que de la curvatura y, por tanto, de la tensión superficial, resultan dos consecuencias que afectan a las propiedades de los líquidos. Una es que la presión de vapor de un líquido depende de la curvatura de su superficie. La otra es el ascenso capilar (o descenso) de los líquidos en tubos estrechos.

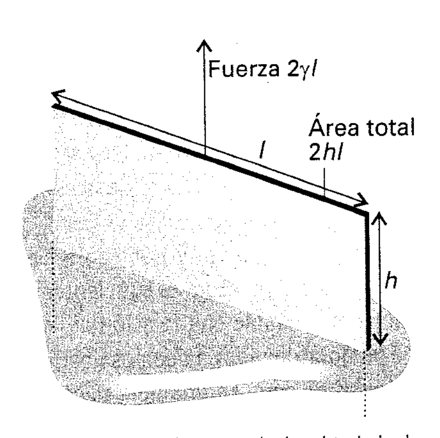
(a) Burbujas, cavidades y gotas

Una **burbuja** es una región en la que el vapor (y posiblemente también el aire) ha sido atrapado por una delgada película; una **cavidad** es un agujero en el líquido lleno de vapor. Lo que generalmente denominamos "burbujas" en un líquido son, hablando con propiedad, cavidades. Las verdaderas burbujas tienen dos superficies (una a cada lado de la película); las cavidades sólo tienen una. El tratamiento de ambas es similar, pero se debe introducir un factor 2 para las burbujas para tener en cuenta el área superficial doble. Una **gota** es un pequeño volumen de líquido en equilibrio rodeado por su vapor (y posiblemente por aire).

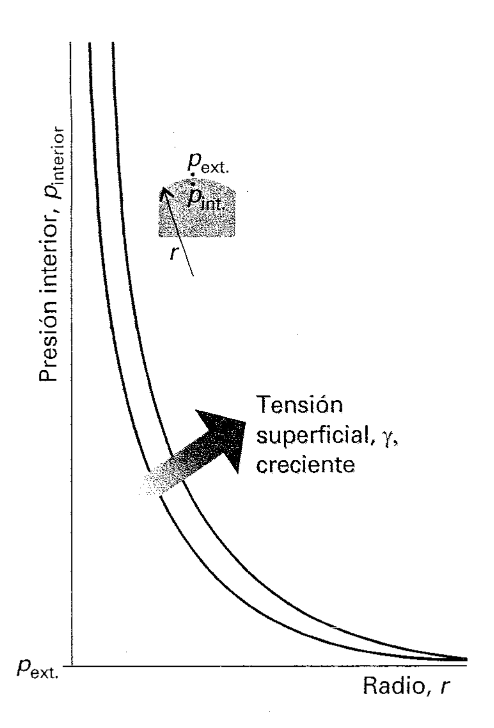
La presión de la cara cóncava de una interfase, p_{interior}, es siempre mayor que la presión de la cara convexa, p_{exterior}. Esta diferencia queda reflejada en la **ecuación de Laplace** que se deduce en la *Justificación 6.2*:

$$p_{\text{interior}} = p_{\text{exterior}} + \frac{2\gamma}{r} \tag{16}$$

La ecuación de Laplace muestra que la diferencia de presiones tiende a cero cuando el radio de curvatura se hace infinito (cuando la superficie es plana, Fig. 6.20). Las cavidades pequeñas tienen un radio de curvatura pequeño, por lo que la diferencia de presión a un lado y otro de la superficie es bastante elevada. Por ejemplo, una "burbuja" de champán (en realidad, una cavidad) con un radio de 0.10 mm da lugar a una diferencia de presión de 1.5 kPa, que es suficiente para sostener una columna de agua de 15 cm de altura.



6.19 Modelo utilizado para calcular el trabajo de formación de la película de líquido obtenida cuando se estira una varilla de longitud l que arrastra con él la superficie hasta una altura h.



6.20 Dependencia de la presión en el interior de una superficie curva con el radio de la superficie, para dos valores distintos de tensión superficial.

Justificación 6.2

Las cavidades en un líquido están en equilibrio cuando la tendencia a disminuir de su área superficial se contrarresta con el aumento de la presión interna que de ella resulta. Cuando la presión en el interior de la cavidad es $p_{interior}$ y el radio es r, la fuerza hacia afuera es presión × área = $4\pi r^2 p_{interior}$. La fuerza hacia adentro surge de la presión exterior y de la tensión superficial. La primera es $4\pi r^2 p_{exterior}$. La última se calcula de la siguiente forma. La variación del área superficial cuando el radio de la esfera varía de r a $r + \mathrm{d}r$ es

$$\mathrm{d}\sigma = 4\pi(r + \mathrm{d}r)^2 - 4\pi r^2 = 8\pi r\,\mathrm{d}r$$

(El infinitésimo de segundo orden, $(\mathrm{d}r)^2$, se desprecia.) El trabajo realizado al incrementar la superficie en esa cantidad es, por tanto,

$$\mathrm{d}w = 8\pi\gamma r\,\mathrm{d}r$$

Como fuerza × distancia es trabajo, la fuerza que se opone al alargamiento en un $\mathrm{d}r$ cuando el radio es r es

$$F = 8\pi\gamma r$$

La fuerza total hacia adentro es por tanto $4\pi r^2 p_{exterior} + 8\pi\gamma r$. En el equilibrio, las fuerzas hacia adentro y hacia afuera se contrarrestan, por lo que podemos escribir

$$4\pi r^2 p_{interior} = 4\pi r^2 p_{exterior} + 8\pi\gamma r$$

que, reordenada, da la Ec. 16.

En la Sección 6.5c hemos visto que la presión de vapor de un líquido depende de la presión aplicada sobre el líquido. Puesto que la curvatura de la superficie genera un diferencial de presión de $2\gamma/r$, se puede esperar que la presión de vapor por encima de una superficie curva sea diferente de la observada sobre una superficie plana. Sustituyendo este valor de la diferencia de presión en la Ec. 3, se obtiene la **ecuación de Kelvin** para la presión de vapor de un líquido disperso en forma de gotas de radio r:

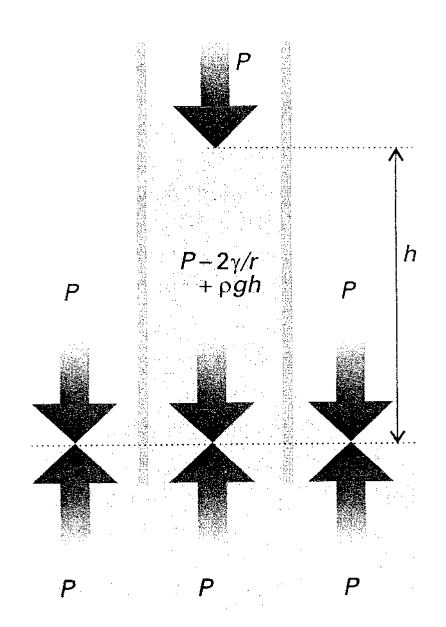
$$p = p^* \mathrm{e}^{2\gamma V_m/rRT} \qquad (17)$$

La expresión análoga para la presión de vapor en el interior de una cavidad es inmediata. La presión de un líquido en el exterior de una cavidad es menor que la presión en el interior, por lo que el único cambio es en el signo del exponente de la expresión anterior.

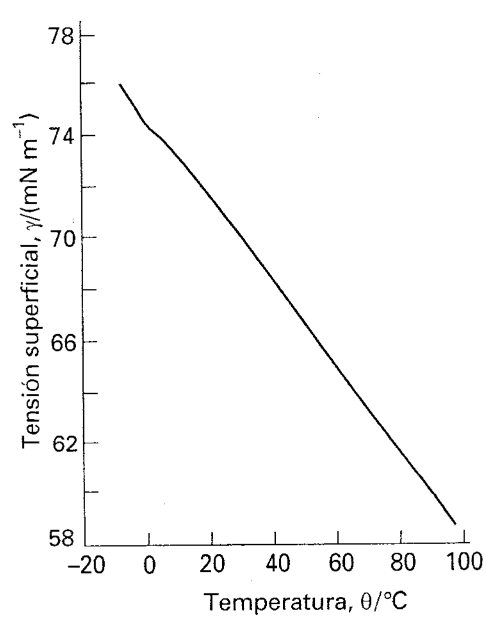
(b) Nucleación

Las razones p/p^* para gotas de agua de 1 μm y 1 nm de radio a 25°C son alrededor de 1.001 y 3, respectivamente. El segundo valor, aunque es bastante grande, es poco factible ya que con este radio el tamaño de la gota es inferior, en diámetro, a 10 moléculas, por lo que la base del cálculo es poco creíble. El primer valor muestra que el efecto de la curvatura es generalmente pequeño, aunque puede tener importantes consecuencias.

Analicemos, por ejemplo, la formación de una nube. Aire caliente y húmedo asciende hacia regiones más frías de la atmósfera. A cierta altitud la temperatura es suficientemente baja para que el vapor llegue a ser termodinámicamente inestable con relación al líquido, por lo que cabe esperar que condense en una nube de gotas líquidas. Podemos imaginar la etapa inicial como el agregado de un sinfín de moléculas de agua en una gota microscópica. Puesto que la gota inicial es muy pequeña, tendrá una mayor presión de vapor. Por tanto, en lugar de crecer se evaporará. Este efecto es un eficaz estabilizador del vapor, ya que la tendencia inicial a la condensación es contrarrestada por una elevada tendencia a la evaporación. En estas condiciones se dice que la fase vapor está **sobresaturada**. Ésta es ter-



6.21 Cuando un capilar se sumerge en un líquido, éste asciende por las paredes, provocando la curvatura de la superficie. La presión justo debajo del menisco es inferior a la atmosférica en $2\gamma/r$. A una altura dada, la presión es constante en todo el líquido, ya que la presión hidrostática (que es igual a ρgh) contrarresta la diferencia de presión surgida de la curvatura.



6.22 Variación de la tensión superficial del agua con la temperatura.

modinámicamente inestable con relación al líquido pero no lo es con relación a las pequeñas gotas que se deben formar antes de que aparezca la fase líquida, lo que indica que la formación de la nueva fase no se produce mediante un simple mecanismo directo.

Las nubes se forman, por lo que debe existir un mecanismo de formación. Dos procesos son los responsables de esta formación. El primero es que se puedan agregar un número suficientemente elevado de moléculas de manera que la gota sea suficientemente grande para que el efecto sobre el aumento de la evaporación sea irrelevante. La probabilidad de que se forme uno de estos **centros de nucleación espontáneos** es baja, y no es el mecanismo dominante en la formación de la lluvia. El proceso mayoritario depende de la existencia de diminutas partículas de polvo u otras especies extrañas. Estas partículas **nuclean** la condensación (esto es, suministran centros en los que ésta puede tener lugar) suministrando superficies sobre las que se pueden fijar las moléculas de agua.

Los líquidos pueden estar **sobrecalentados** por encima de su temperatura de ebullición y **subenfriados** por debajo de su temperatura de congelación. En ambos casos, no se alcanza la fase termodinámicamente estable debido a la estabilización cinética que se produce en ausencia de centros de nucleación. Por ejemplo, el sobrecalentamiento se produce debido a que la presión de vapor en el interior de una cavidad es artificialmente baja, por lo que la cavidad que se está formando tiende a plegarse. Se observa esta inestabilidad cuando se calienta un recipiente con agua sin agitar, condiciones en las que se puede aumentar la temperatura por encima del punto de ebullición. Una agitación violenta generalmente actúa como una nucleación espontánea, dando lugar a burbujas grandes capaces de sobrevivir. Para asegurar una ebullición suave a la verdadera temperatura de ebullición, deben introducirse en el recipiente centros de nucleación, como pequeños trozos de cristal con cantos vivos o burbujas (cavidades) de aire. El funcionamiento de una **cámara de niebla**, dispositivo para captar partículas elementales, se basa en la nucleación mediante radiación ionizante de la evaporación de hidrógeno líquido sobrecalentado.

6.10 Capilaridad

La tendencia de los líquidos a ascender en los tubos capilares (tubos de pequeña sección), que se conoce como capilaridad, es otra consecuencia de la tensión superficial. Analicemos qué ocurre cuando un tubo capilar de vidrio se sumerge en agua u otro líquido que tienda a adherirse a las paredes. La energía es tanto menor cuanto más vidrio esté cubierto por una película delgada. A medida que la película se desliza sobre la pared interior se produce la curvatura de la superficie del líquido en el interior del tubo. Esta curvatura provoca que la presión justo debajo del menisco curvo sea inferior a la presión atmosférica en aproximadamente $2\gamma/r$, donde r es el radio del tubo suponiendo que la superficie es hemisférica. La presión justo debajo de la superficie plana fuera del tubo es p, la presión atmosférica, mientras que dentro del tubo debajo de la superficie curva es sólo $p - 2\gamma/r$. El exceso de presión externa empuja al líquido hacia arriba en el tubo hasta que se alcanza el equilibrio hidrostático (presiones iguales a la misma altura) (Fig. 6.21).

(a) Ascenso capilar

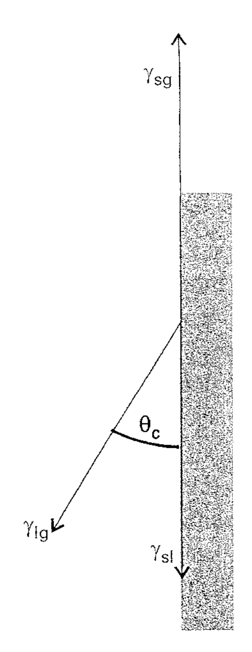
La presión ejercida por una columna de líquido de densidad ρ y altura h es

$$p = \rho gh \tag{18}$$

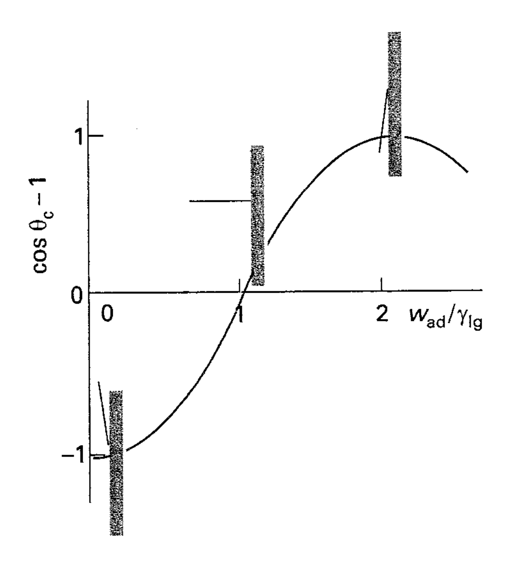
En el equilibrio, esta presión hidrostática contrarresta la diferencia de presiones $2\gamma/r$. Por tanto, la altura de la columna en equilibrio se calcula igualando $2\gamma/r$ y ρgh, obteniéndose:

$$h = \frac{2\gamma}{\rho gr} \tag{19}$$

Esta simple expresión proporciona un sistema razonablemente preciso de medir la tensión superficial de líquidos. La tensión superficial disminuye al incrementar la temperatura (Fig. 6.22)



6.23 Balance de fuerzas del que resulta el ángulo de contacto, θ_c.



6.24 Variación del ángulo de contacto (mostrado mediante el esquema geométrico) en función de los cambios de la razón w_{ad}/γ_{lg}.

Ilustración

Si agua a 25°C se eleva 7.36 cm en un capilar de 0.20 mm de radio, su tensión superficial a esta temperatura es

$$\gamma = \tfrac{1}{2}\rho g h r$$
$$= \tfrac{1}{2} \times (997.1 \text{ kg m}^{-3}) \times (9.81 \text{ m s}^{-2}) \times (7.36 \times 10^{-2} \text{ m}) \times (2.0 \times 10^{-4} \text{ m})$$
$$= 72 \text{ mN m}^{-1}$$

Cuando las fuerzas de adhesión entre el líquido y el material de la pared del capilar son menores que las fuerzas de cohesión en el líquido (como pasa con el mercurio en vidrio), el líquido en el tubo se contrae en las paredes. Esta contracción curva la superficie con la cara cóncava de presión elevada hacia abajo. Para igualar la presión a la misma altura en todo el líquido la superficie debe bajar para compensar el exceso de presión surgido de esa curvatura. Esta compensación da lugar a un descenso capilar.

(b) El ángulo de contacto

En muchos casos existe un ángulo no nulo entre el límite del menisco y la pared. Si este ángulo de contacto es θ_c, entonces la Ec. 19 se deberá modificar multiplicando el término de la derecha por cos θ_c.

El origen del ángulo de contacto debe buscarse en el equilibrio de fuerzas que se produce en la línea de contacto entre el líquido y el sólido (Fig. 6.23). Si llamamos γ_{sg} γ_{sl} y γ_{lg} a las tensiones superficiales sólido-gas, sólido-líquido y líquido-gas, respectivamente (básicamente la energía necesaria para crear la unidad de área de cada una de las interfases), las fuerzas horizontales están equilibradas si

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta_c \tag{20}$$

Esta expresión permite obtener el ángulo de contacto según

$$\cos \theta_c = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \tag{21}$$

Si tenemos en cuenta que el trabajo de adhesión del líquido sobre el sólido (por unidad de área de contacto) es

$$w_{ad} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - \gamma_{sl} \tag{22}$$

la Ec. 21 se puede escribir

$$\cos \theta_c = \frac{w_{ad}}{\gamma_{lg}} - 1 \tag{23}$$

Vemos que el líquido "moja" completamente (cubre) toda la superficie, lo que corresponde a un $\theta_c > 0$, cuando $w_{ad} > 2\gamma_{lg}$ (Fig. 6.24). El líquido no moja la superficie (lo que corresponde a $\theta_c > 90°$) cuando $w_{ad} < \gamma_{lg}$. Para el mercurio en contacto con vidrio, $\theta_c = 140°$, lo que corresponde a $w_{ad}/\gamma_{lg} = 0.23$, indicando que existe un trabajo de adhesión relativamente bajo del mercurio sobre el vidrio a causa de las elevadas fuerzas de cohesión internas del mercurio.

Ideas clave

Diagramas de fases

6.1 Estabilidades de las fases
- ☐ fase
- ☐ transición de fase
- ☐ temperatura de transición
- ☐ fase metaestable

6.2 Límites de fase
- ☐ diagrama de fases
- ☐ límite de fase
- ☐ presión de vapor
- ☐ presión de vapor de sublimación
- ☐ ebullición
- ☐ temperatura de ebullición
- ☐ punto de ebullición normal
- ☐ punto de ebullición estándar
- ☐ temperatura crítica
- ☐ presión crítica
- ☐ fluido supercrítico
- ☐ temperatura de fusión
- ☐ punto de congelación normal
- ☐ punto de congelación estándar
- ☐ punto de fusión normal
- ☐ punto triple y su significado

6.3 Tres diagramas de fases típicos
- ☐ interpretación del diagrama de fases del agua
- ☐ formas polimórficas del hielo
- ☐ interpretación del diagrama de fases del dióxido de carbono
- ☐ cromatografía de fluido supercrítico
- ☐ interpretación del diagrama de fases del helio

Estabilidad de una fase y transiciones de fase

6.4 Criterio termodinámico de equilibrio
- ☐ uniformidad del potencial químico en todo el sistema en el equilibrio

6.5 Dependencia de la estabilidad con las condiciones
- ☐ variación del potencial químico con la temperatura (1) y sus implicaciones sobre la estabilidad de las fases
- ☐ variación del potencial químico con la presión (2) y sus implicaciones sobre la estabilidad de las fases
- ☐ presión de vapor parcial
- ☐ solvatación de los gases
- ☐ presión de vapor en presencia de presión aplicada (3)

6.6 Posición de los límites de fase
- ☐ la ecuación de Clapeyron
- ☐ pendiente del límite sólido-líquido (7) y la fórmula correspondiente para el límite (8, 9)
- ☐ pendiente del límite líquido-vapor (10)
- ☐ la ecuación de Clausius-Clapeyron (11) y la fórmula correspondiente para el límite (12)
- ☐ pendiente del límite sólido-vapor

6.7 Clasificación de Ehrenfest de las transiciones de fase
- ☐ clasificación de Ehrenfest de las transiciones de fase
- ☐ transición de fase de primer orden
- ☐ transición de fase de segundo orden
- ☐ transición-λ

La física de la superficie líquida

6.8 Tensión superficial
- ☐ trabajo de formación de una superficie (14)
- ☐ tensión superficial

6.9 Superficies curvas
- ☐ burbuja
- ☐ cavidad
- ☐ gota
- ☐ ecuación de Laplace de la presión de vapor de una superficie curva (16)
- ☐ ecuación de Kelvin de la presión de vapor de las gotas (17)
- ☐ fases sobresaturadas
- ☐ centros de nucleación espontánea
- ☐ nuclear
- ☐ sobrecalentado
- ☐ subenfriado

6.10 Capilaridad
- ☐ ascenso capilar y tensión superficial (19)
- ☐ ángulo de contacto y tensión interfacial (21)
- ☐ criterio de mojado de una superficie

Lecturas adicionales

Artículos de interés general

K.M. Scholsky, Supercritical phase transitions at very high pressure. *J. Chem. Educ.* 66, 989 (1989).

B.L. Earl, The direct relation between altitude and boiling point. *J. Chem. Educ.* 67, 45 (1990).

C.L. Phelps, N.G. Smart, and C.M. Wai, Past, present, and future applications of supercritical fluid extraction technology. *J. Chem. Educ.* 73, 1163 (1996).

J.M. Sánchez, Order-disorder transitions. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), 13, 1. VCH, New York (1995).

E.K.H. Salje, Phase transitions, structural. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), 13, 373. VCH, New York (1995).

W.B. Daniels, High-pressure techniques. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), 7, 495. VCH, New York (1995).

Textos y fuentes de datos e información

S.I. Sandler, *Chemical and engineering thermodynamics*. Wiley, New York (1989).

H.E. Stanley, *Introduction to phase transitions and critical phenomena*. Clarendon Press, Oxford (1971).

J.S. Rowlinson y B. Widom, *Molecular theory of capillarity*. Clarendon Press, Oxford (1982).

E.L. Skau y J.C. Arthur, Determination of melting and freezing temperatures. En *Techniques of Chemistry* (eds. A. Weissberger y B.W. Rossiter), 5, 105. Wiley, New York (1971).

J.R. Anderson, Determination of boiling and condensation temperatures. En *Techniques of Chemistry* (eds. A. Weissberger y B.W. Rossiter), 5, 199, Wiley, New York (1971).

A.N. Nesmeyanov. *Vapour pressure of the elements*. Pergamon Press, New York (1963).

T. Boublík, V. Fried y E. Hála, *The vapor pressures of pure substances*. Elsevier, Amsterdam (1984).

J.J. Jasper, The surface tension of pure liquid compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1**, 841 (1972).

Ejercicios

6.1 (a) La presión de vapor del diclorometano a 24.1°C es 400 Torr y su entalpía de vaporización es 28.7 kJ mol^{-1}. Estimar la temperatura a la que su presión de vapor es 500 Torr.

6.1 (b) La presión de vapor de una sustancia a 20.0°C es 58.0 kPa y su entalpía de vaporización es 32.7 kJ mol^{-1}. Estimar la temperatura a la que su presión de vapor es 66.0 kPa.

6.2 (a) El volumen molar de un cierto sólido es 161.0 cm^3 mol^{-1} a 1.00 atm y 350.75 K, su temperatura de fusión. El volumen molar del líquido a esta temperatura y presión es 163.3 cm^3 mol^{-1}. A 100 atm la temperatura de fusión cambia a 351.26 K. Calcular la entalpía y la entropía de fusión del sólido.

6.2 (b) El volumen molar de un cierto sólido es 142.0 cm^3 mol^{-1} a 1.00 atm y 427.15 K, su temperatura de fusión. El volumen molar del líquido a esta temperatura y presión es 152.6 cm^3 mol^{-1}. A 1.2 MPa la temperatura de fusión cambia a 429.26 K. Calcular la entalpía y la entropía de fusión del sólido.

6.3 (a) Se ha observado que la presión de vapor de un líquido cumple la expresión $\ln (p/\text{Torr}) = 16.255 - 2501.8/(T/\text{K})$ en el intervalo de temperatura 200-260 K. Calcular la entalpía de vaporización del líquido.

6.3 (b) Se ha observado que la presión de vapor de un líquido cumple la expresión $\ln (p/\text{Torr}) = 18.361 - 30.36.8/(T/\text{K})$ en el intervalo de temperatura 200-260 K. Calcular la entalpía de vaporización del líquido.

6.4 (a) La presión de vapor del benceno entre 10°C y 30°C cumple la expresión $\log (p/\text{Torr}) = 7.960 - 1780/(T/\text{K})$. Calcular (a) la entalpía de vaporización y (b) el punto de ebullición normal del benceno.

6.4 (b) La presión de vapor de un líquido entre 15°C y 35°C cumple la expresión $\log (p/\text{Torr}) = 8.750 - 1625/(T/\text{K})$. Calcular (a) la entalpía de vaporización y (b) el punto de ebullición normal del líquido.

6.5 (a) Cuando el benceno congela a 5.5°C su densidad varía de 0.879 g cm^{-3} a 0.891 g cm^{-3}. Su entalpía de fusión es 10.59 kJ mol^{-1}. Estimar el punto de congelación del líquido a 1000 atm.

6.5 (b) Cuando el etanol congela a −3.65°C su densidad varía de 0.789 g cm^{-3} a 0.801 g cm^{-3}. Su entalpía de fusión es 8.68 kJ mol^{-1}. Estimar el punto de congelación del líquido a 100 MPa.

6.6 (a) En julio en Los Ángeles, la luz solar incidente al nivel del suelo tiene una densidad de potencia de 1.2 kW m^{-2} a mediodía. Una piscina de 50 m^2 de área está expuesta directamente al sol. ¿Cuál es la velocidad máxima de pérdida de agua suponiendo que se absorbe toda la radiación?

6.6 (b) Suponer que la luz solar incidente a nivel del suelo tiene una densidad de potencia de 0.87 kW m^{-2} a mediodía. ¿Cuál es la velocidad máxima de pérdida de agua de un lago de 1.0 ha de área? (1 ha = 10^4 m^2).

6.7 (a) Se coloca un recipiente abierto que contiene (a) agua, (b) benceno, (c) mercurio en un laboratorio que mide 5.0 m × 5.0 m × 3.0 m a 25°C. ¿Qué masa de cada sustancia encontraremos en el aire si no hay ventilación? [Las presiones de vapor son (a) 24 Torr, (b) 98 Torr, (c) 1.7 mTorr, respectivamente].

6.7 (b) En una fría y seca mañana después de una helada, la temperatura es −5°C y la presión parcial del agua en la atmósfera ha caído hasta 2.0 Torr. ¿Puede sublimar la escarcha? ¿Qué presión parcial de agua permitiría asegurar la estabilidad de la escarcha?

6.8 (a) Utilizando la Fig. 6.5 describir los cambios que se observarán cuando vapor de agua a 1.0 atm y 400 K se enfríe a presión constante hasta 260 K. Sugerir la forma de la curva de enfriamiento (representación de la temperatura frente al tiempo).

6.8 (b) Utilizar el diagrama de fases de la Fig. 6.6 para indicar qué se observará cuando una muestra de dióxido de carbono, inicialmente a 1.0 atm y 298 K, se someta al siguiente ciclo: (a) calentamiento isobárico (presión constante) hasta 320 K, (b) compresión isotérmica hasta 100 atm, (c) enfriamiento isobárico hasta 210 K, (d) descompresión isotérmica hasta 1.0 atm, (e) calentamiento isobárico hasta 298 K.

6.9 (a) El naftaleno, $C_{10}H_8$, funde a 80.2°C. Si la presión de vapor del líquido es 10 Torr a 85.8°C y 40 Torr a 119.3°C, utilizar la ecuación de Clausius-Clapeyron para calcular (a) la entalpía de vaporización, (b) el punto de ebullición normal y (c) la entalpía de vaporización en el punto de ebullición.

6.9 (b) El punto de ebullición del hexano es 69.0°C. Estimar (a) su entalpía de vaporización y (b) su presión de vapor a 25°C y 60°C.

6.10 (a) Calcular el punto de fusión del hielo a la presión de 50 bar. Considerar que la densidad del hielo en estas condiciones es aproximadamente 0.92 g cm^{-3} y la del agua líquida es 1.00 g cm^{-3}.

6.10 (b) Calcular el punto de fusión del hielo a la presión de 10 MPa. Considerar que la densidad del hielo en estas condiciones es aproximadamente 0.915 g cm^{-3} y la del agua líquida es 0.998 g cm^{-3}.

6.11 (a) ¿Qué fracción de la entalpía de vaporización del agua se gasta en la expansión del vapor de agua?

6.11 (b) ¿Qué fracción de la entalpía de vaporización del etanol se gasta en la expansión de su vapor?

6.12 (a) Calcular la presión de vapor de una gota esférica de agua de 10 nm de radio a 20°C. La presión de vapor del agua a esta temperatura es 2.3 kPa y su densidad es 0.9982 g cm^{-3}.

6.12 (b) Calcular la presión de vapor de una gota esférica de agua de 20 nm de radio a 35°C. La presión de vapor del agua a esta temperatura es 5.623 kPa y su densidad es 994.0 kg m^{-3}.

6.13 (a) El ángulo de contacto del agua sobre vidrio limpio es cercano a cero. Calcular la tensión superficial del agua a 20°C sabiendo que a esa temperatura el agua asciende hasta una altura de 4.96 cm en un tubo capilar de vidrio limpio de 0.300 mm de radio interno. La densidad del agua a 20°C es 998.2 kg m^{-3}.

6.13 (b) El ángulo de contacto del agua sobre vidrio limpio es cercano a cero. Calcular la tensión superficial del agua a 30°C sabiendo que a esa temperatura el agua asciende hasta una altura de 9.11 cm en un tubo capilar de vidrio limpio de 0.320 mm de radio interno. La densidad del agua a 30°C es 0.9956 g cm^{-3}.

6.14 (a) Calcular la diferencia de presión de agua a un lado y otro de la superficie de una gota esférica de 200 nm de radio a 20°C.

6.14 (b) Calcular la diferencia de presión de etanol a un lado y otro de la superficie de una gota esférica de 220 nm de radio a 20°C. La tensión superficial del etanol a esta temperatura es 22.39 mN m^{-1}.

Problemas

Problemas numéricos

6.1 La dependencia con la temperatura de la presión de vapor del dióxido de azufre sólido se puede representar aproximadamente mediante la relación log $(p/\text{Torr}) = 10.5916 - 1871.2/(T/\text{K})$ y la del dióxido de azufre líquido mediante log $(p/\text{Torr}) = 8.3186 - 1425.7/(T/\text{K})$. Estimar la temperatura y la presión del punto triple del dióxido de azufre.

6.2 Antes de descubrir que el freón-12 (CF_2Cl_2) era perjudicial para la capa de ozono terrestre, se utilizó frecuentemente como agente dispersante en botes de aerosol para laca del cabello, etc. Su entalpía de vaporización en su punto de ebullición normal de −29.2°C es 20.25 kJ mol^{-1}. Estimar la presión que debe resistir un bote de laca para el cabello si se utiliza freón-12 a 40°C, temperatura que alcanza un bote que se ha dejado al sol. Considerar que $\Delta_{vap}H$ es constante en el intervalo de temperatura de trabajo y que su valor coincide con el correspondiente a −29.2°C.

6.3 Se ha comprobado que la entalpía de vaporización de cierto líquido es 14.4 kJ mol^{-1} a 180 K, su punto de ebullición normal. Los volúmenes molares del líquido y del vapor en el punto de ebullición son 115 cm^3 mol^{-1} y 14.5 dm^3 mol^{-1}, respectivamente. (a) Estimar dp/dT mediante de la ecuación de Clapeyron y (b) el porcentaje de error introducido en el cálculo de esta derivada si se aplica la ecuación de Clausius-Clapeyron.

6.4 Calcular la diferencia de la pendiente de la representación del potencial químico frente a la temperatura a cada lado de (a) el punto de congelación normal del agua y (b) el punto de ebullición normal del agua. (c) ¿En cuánto excede el potencial químico del agua subenfriada a −5.0°C al del hielo a esa misma temperatura?

6.5 Calcular la diferencia de la pendiente de la representación del potencial químico frente a la presión a cada lado de (a) el punto de congelación normal del agua y (b) el punto de ebullición normal del agua. Las densidades del hielo y del agua a 0°C son 0.917 g cm^{-3} y 1.000 g cm^{-3} y las del agua y del vapor del agua a 100°C son 0.958 g cm^{-3} y 0.598 g L^{-1}, respectivamente. ¿En cuánto excede el potencial químico del vapor de agua al del agua líquida a 1.2 atm y 100°C?

6.6 La entalpía de fusión del mercurio es 2.292 kJ mol^{-1} y su punto de congelación normal es 234.3 K, con una variación de volumen molar en la fusión de +0.517 cm^3 mol^{-1}. ¿A qué temperatura cabe esperar que congele la base de una columna de mercurio (densidad 13.6 g cm^{-3}) de 10.0 m de altura?

6.7 Se hacen burbujear 50.0 L de aire seco en un recipiente térmicamente aislado que contiene 250 g de agua, inicialmente a 25°C. Calcular la temperatura final. (La presión de vapor del agua es aproximadamente constante e igual a 23.8 Torr a lo largo de todo el proceso y su capacidad calorífica es 75.5 J K^{-1} mol^{-1}. Considerar que el aire no se calienta ni se enfría y que el vapor de agua es un gas ideal.)

6.8 La presión de vapor, p, del ácido nítrico varía con la temperatura según:

θ/°C	0	20	40	50	70	80	90	100
p/Torr	14.4	47.9	133	208	467	670	937	1282

¿Cuál es (a) el punto de ebullición normal y (b) la entalpía de vaporización del ácido nítrico?

6.9 En la siguiente tabla se recoge la presión de vapor de cierta cetona (M = 150.2 g mol^{-1}), componente del aceite de menta verde:

θ/°C	57.4	100.4	133.0	157.3	203.5	227.5
p/Torr	1.00	10.0	40.0	100	400	760

¿Cuál es (a) el punto de ebullición normal y (b) la entalpía de vaporización de la cetona?

6.10 Construir el diagrama de fases del benceno en los alrededores de su punto triple a 36 Torr y 5.50°C utilizando los siguientes datos: $\Delta_{fus}H$ = 10.6 kJ mol^{-1}, $\Delta_{vap}H$ = 30.8 kJ mol^{-1}, ρ (s) = 0.891 g cm^{-3} y ρ (l) = 0.879 g cm^{-3}.

Problemas teóricos

6.11 Demostrar que ΔG de una transición entre dos fases sólidas incompresibles es independiente de la presión.

6.12 La variación de entalpía viene dada por la expresión $dH = C_p\,dT + V\,dp$. Puesto que la ecuación de Clapeyron relaciona dp y dT en el equi-

librio, la combinación de las dos ecuaciones se puede utilizar para calcular cómo varía la entalpía a lo largo de un límite de fase cuando varía la temperatura y las dos fases se mantienen en equilibrio. Demostrar que $d(\Delta H/T) = \Delta C_p \, d \ln T$.

6.13 En el "método de saturación del gas" para la medida de presiones de vapor, se hace burbujear lentamente un volumen V de gas (medido a una temperatura T y una presión P) a través del líquido, que se mantiene a la temperatura T, y se mide la pérdida de masa m. Demostrar que la presión de vapor, p, del líquido está relacionada con su masa molar, M, según $p = AmP/(1 + Am)$, donde $A = RT/MPV$. Se pretende medir a 110°C la presión de vapor del geraniol (M = 154.2 g mol^{-1}), componente del aceite de rosas. Cuando se hacen pasar lentamente 5.00 L de nitrógeno a 760 Torr a través del líquido caliente, se observa una pérdida de masa de 0.32 g. Calcular la presión de vapor del geraniol.

6.14 Combinar la fórmula barométrica (presentada en el Problema 1.35), de la dependencia de la presión con la altitud, con la ecuación de Clausius-Clapeyron y predecir cómo depende la temperatura de ebullición de un líquido con la altitud y la temperatura ambiente. Suponer que la temperatura ambiente es de 20°C y predecir la temperatura de ebullición del agua a 3000 m.

6.15 La Figura 6.1 muestra las representaciones esquemáticas de la variación de los potenciales químicos de las fases sólida, líquida y gas de una sustancia con la temperatura. Todas presentan una pendiente negativa pero es muy poco probable que sean realmente líneas rectas, tal como se indica en los gráficos. Deducir una expresión para la curvatura (específicamente, la segunda derivada con respecto a la temperatura) de esas líneas. ¿Existe alguna restricción sobre la curvatura de esas líneas? ¿Qué estado de la materia presenta la mayor curvatura?

6.16 La ecuación de Clapeyron no es aplicable a las transiciones de fase de segundo orden, pero existen dos ecuaciones análogas, las ecuaciones de Ehrenfest, que sí lo son. Éstas son:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\kappa_{T,2} - \kappa_{T,1}} \qquad \frac{dp}{dT} = \frac{C_{p,m2} - C_{p,m1}}{TV(\alpha_2 - \alpha_1)}$$

donde α es el coeficiente de dilatación cúbica, κ_T el coeficiente de compresibilidad isotérmico y los subíndices 1 y 2 corresponden a dos fases diferentes. Deducir estas dos ecuaciones. ¿Por qué la ecuación de Clapeyron no es aplicable a transiciones de fase de segundo orden?

6.17 Comprobar que para una transición de fase de primer orden, para la que es aplicable la ecuación de Clapeyron, se cumple la relación

$$C_S = C_p - \frac{\alpha V \Delta_{trs} H}{\Delta_{trs} V}$$

donde $C_S = (\partial q/\partial T)_S$ es la capacidad calorífica a lo largo de la curva de coexistencia de las dos fases.

Problemas adicionales propuestos por Carmen Giunta y Charles Trapp

6.18 Una sustancia tan conocida como el metano es aún objeto de investigación. Friend *et al.* han publicado un recopilatorio de datos termofísicos del metano [D.G. Friend, J.F. Ely y H. Ingham, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 583 (1989)], que incluye los siguientes datos que describen el límite entre las fases líquido-vapor.

T/K	100	108	110	112	114	120
p/MPa	0.034	0.074	0.088	0.104	0.122	0.192
T/K	130	140	150	160	170	190
p/MPa	0.368	0.642	1.041	1.593	2.329	4.521

(a) Representar el límite entre las fases líquido-vapor. (b) Estimar el punto de ebullición estándar del metano. (c) Calcular la entalpía de vaporización estándar del metano, sabiendo que los volúmenes molares del líquido y del vapor en el punto de ebullición estándar son 3.80 × 10^{-2} y 8.89 L mol^{-1}, respectivamente.

6.19 Como resultado de sus investigaciones sobre las propiedades termofísicas del tolueno [R.D. Goodwin, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 1565 (1989)], Goodwin presentó las expresiones de dos curvas de coexistencia. La curva de coexistencia sólido-líquido viene dada por:

$$p/\text{bar} = p_3/\text{bar} + 1000 \times (5.60 + 11.727x)x$$

donde $x = T/T_3 - 1$ y la presión y temperatura del punto triple son p_3 = 0.4362 μbar y T_3 = 178.15 K, respectivamente. La curva líquido-vapor viene dada por:

$$\ln(p/\text{bar}) = -10.418/y + 21.157 - 15.996y + 14.015y^2 - 5.0120y^3 + 4.7224(1 - y)^{1.70}$$

donde $y = T/T_c = T/(593.95\text{ K})$. (a) Representar los límites de fase sólido-líquido y líquido-vapor. (b) Estimar el punto de fusión estándar del tolueno. (c) Estimar el punto de ebullición estándar del tolueno. (d) Calcular la entalpía de vaporización estándar del tolueno, sabiendo que los volúmenes molares del líquido y del vapor en el punto de ebullición normal son 0.12 L mol^{-1} y 30.3 L mol^{-1}, respectivamente.

6.20 En un estudio sobre la presión de vapor del clorometano [A. Bah y N. Dupont-Pavlovsky, *J. Chem. Eng. Data* **40**, 869 (1995)], Bah y Dupont-.Pavlovsky presentaron datos de la presión de vapor del clorometano sólido a bajas temperaturas. Alguno de los datos se presentan en la siguiente tabla:

T/K	145.94	147.96	149.93	151.94	153.97	154.94
p/Pa	13.07	18.49	25.99	36.76	50.86	59.56

Estimar la entalpía de sublimación estándar del clorometano a 150 K. (Tomar como volumen molar del vapor el correspondiente a un gas ideal y considerar despreciable el del sólido.)

6.21 ¿Qué presión se necesita para transformar grafito en diamante a 25°C? Los siguiente datos corresponden a 25°C y 100 kPa. Suponer que el volumen específico, V_s, y κ_T son constantes frente a las variaciones de presión.

	Grafito	Diamante
$\Delta_f G^\ominus$/(kJ mol^{-1})	0	+2.8678
V_s/(cm^3 g^{-1})	0.444	0.284
κ_T/kPa	3.04 × 10^{-8}	0.187 × 10^{-8}

7 Mezclas simples

Descripción termodinámica de las mezclas

7.1 Magnitudes molares parciales
7.2 Termodinámica de mezcla
7.3 Potenciales químicos de líquidos

Propiedades de las disoluciones

7.4 Mezclas líquidas
7.5 Propiedades coligativas

Actividades

7.6 Actividad del disolvente
7.7 Actividad del soluto

Ideas clave

Lecturas adicionales

Ejercicios

Problemas

El capítulo se inicia desarrollando el concepto de potencial químico para demostrar que es un caso particular de un tipo de magnitudes denominadas magnitudes molares parciales. En este punto se plantea cómo se puede utilizar el potencial químico de una sustancia para describir las propiedades físicas de una mezcla. El principio subyacente a tener en cuenta es la constancia del potencial químico de una especie en todas las fases en el equilibrio. Utilizando una serie de observaciones experimentales recogidas en las conocidas leyes de Raoult y de Henry, veremos que el potencial químico de una sustancia en una mezcla se puede expresar en función de su fracción molar. Una vez establecido este resultado, se puede calcular el efecto del soluto sobre un conjunto de propiedades termodinámicas de una disolución. Estas propiedades incluyen la disminución de la presión de vapor del disolvente, el ascenso de su punto de ebullición, y el descenso de su punto de congelación y son la justificación de la presión osmótica. Finalmente, se analiza cómo se puede expresar el potencial químico de una sustancia en una mezcla real en función de una propiedad que denominaremos actividad. Se estudia cómo se puede medir la actividad y se finaliza con una breve discusión sobre la definición de los estados estándar de los solutos y disolventes.

La química trabaja con mezclas, incluyendo aquellas mezclas de sustancias que juntas pueden reaccionar. En consecuencia, necesitamos generalizar los tratamientos realizados anteriormente para poder aplicarlos a mezclas de sustancias. En un primer paso hacia el estudio de las reacciones químicas (que se tratan en el Capítulo 9), vamos a tratar ahora mezclas de sustancias no reaccionantes. En una primera etapa, trataremos básicamente con mezclas binarias (mezclas de dos componentes, A y B), condiciones en las que es factible simplificar las ecuaciones haciendo uso de la relación $x_A + x_B = 1$. Como restricción adicional, en este capítulo consideraremos únicamente disoluciones de no-electrolitos, en las que el soluto no está presente en forma de iones.

Descripción termodinámica de las mezclas

Hemos visto anteriormente que la presión parcial, que es la contribución de un componente al valor de la presión total, se utiliza para estudiar las propiedades de las mezclas de ga-

ses. Para una descripción más amplia de la termodinámica de mezclas necesitamos introducir otras magnitudes "parciales" análogas.

7.1 Magnitudes molares parciales

La magnitud molar parcial más fácil de visualizar es el volumen molar parcial, que es la contribución de un componente de una mezcla al valor del volumen total de una muestra.

(a) Volumen molar parcial

Imaginemos un enorme volumen de agua pura a 25°C. Cuando se adiciona 1 mol de H_2O, el volumen se incrementa en 18 cm^3, lo que indica que el volumen molar del agua pura es 18 $cm^3\ mol^{-1}$. No obstante, si adicionamos 1 mol de H_2O a un enorme volumen de etanol puro, el incremento de volumen es sólo de 14 cm^3. La razón de este diferente incremento en volumen es que el volumen ocupado por un número dado de moléculas de agua depende de la identidad de las moléculas que las rodean. En el último caso, existe tal cantidad de etanol presente que cada molécula de H_2O estará rodeada por moléculas de etanol, de forma que el empaquetamiento de moléculas que resulta de la adición de las moléculas de H_2O incrementa el volumen en sólo 14 cm^3. La cantidad 14 cm^3 es el volumen molar parcial del agua en etanol puro. En general, el **volumen molar parcial** de una sustancia A en una mezcla es la variación de volumen producida por la adición de un mol de A a un elevado volumen de la mezcla.

Los volúmenes molares parciales de los componentes de una mezcla varían con la composición, puesto que el entorno de cada tipo de molécula cambia cuando lo hace la composición desde A puro hasta B puro. La variación de las magnitudes termodinámicas de una mezcla que resulta de una variación de su composición es la consecuencia del cambio en el entorno molecular y la consiguiente modificación de las fuerzas que actúan entre las moléculas. En la Figura 7.1 se muestran los volúmenes molares parciales del agua y el etanol a lo largo de todo el rango de composición a 25°C.

El volumen molar parcial, V_J, de una sustancia J a una cierta composición se define formalmente como sigue:

$$V_J = \left(\frac{\partial V}{\partial n_J}\right)_{p,T,n'} \qquad [1]$$

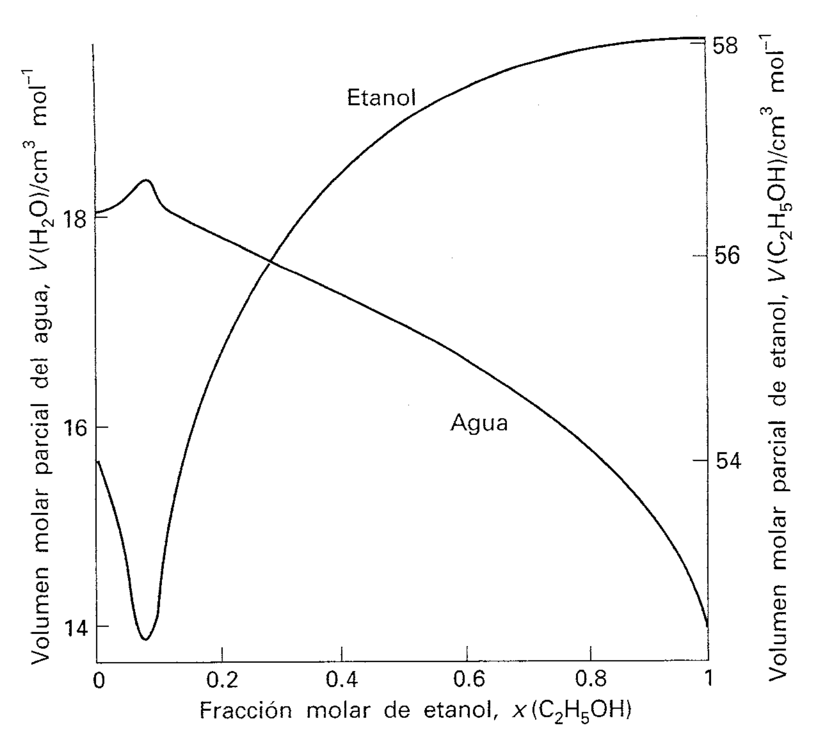
donde el subíndice n' significa que las cantidades de las restantes sustancias presentes son constantes.[1] El volumen molar parcial es la pendiente de la representación del volumen total frente a la variación de la cantidad de J, manteniendo constante la presión, la temperatura y la cantidad del resto de componentes (Fig. 7.2). Este valor depende de la composición, como se ha visto para el agua y el etanol. La definición planteada en la Ec. 1 implica que, cuando se modifica la composición de una mezcla mediante la adición de dn_A de A y dn_B de B, el volumen total de la mezcla varía según

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{p,T,n_B} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{p,T,n_A} dn_B = V_A\,dn_A + V_B\,dn_B \qquad (2)$$

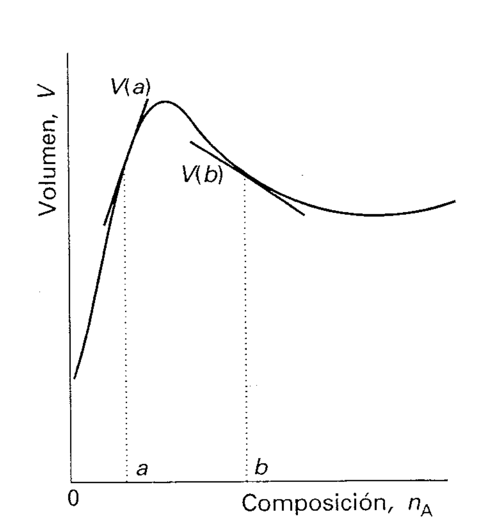
Así, si se conocen los volúmenes molares parciales de los dos componentes de una mezcla a la composición (y temperatura) de trabajo, se puede calcular el volumen, V, de la mezcla mediante

$$V = n_A V_A + n_B V_B \qquad (3)$$

1 La IUPAC recomienda identificar las magnitudes molares parciales como $\bar{X}$ sólo cuando existe la posibilidad de confusión con la magnitud X. Por ejemplo, el volumen molar parcial del NaCl en agua podría escribirse como $\bar{V}$(NaCl, aq) para distinguirlo del volumen de la disolución, V(NaCl, aq).



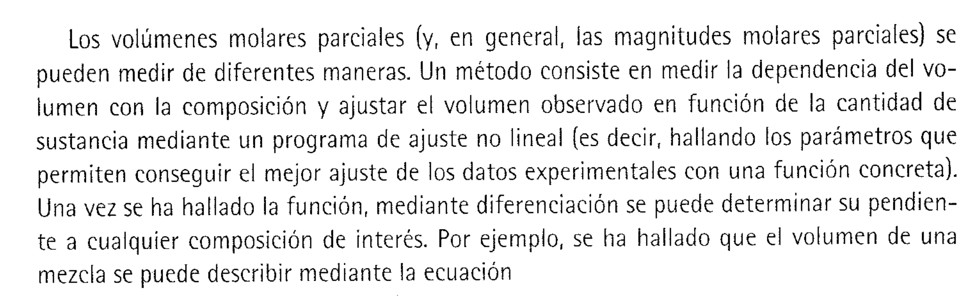
7.1 Volúmenes molares parciales del agua y del etanol a 25°C. Obsérvense las diferentes escalas (agua a la izquierda y etanol a la derecha).



7.2 El volumen molar parcial de una sustancia es la pendiente de la variación del volumen total de la muestra representada frente a la composición. En general, las magnitudes molares parciales varían con la composición, como indican las pendientes distintas obtenidas en las composiciones *a* y *b*. Nótese que el volumen molar parcial en *b* es negativo: el volumen global de la muestra disminuye cuando se añade A.

Justificación 7.1

Consideremos una muestra muy grande de una mezcla de una composición dada. Si añadimos una cantidad n_A de A a la mezcla, la composición se mantiene prácticamente constante, el volumen molar parcial V_A es constante y el volumen total de la muestra se modifica en $n_A V_A$. Por la misma razón, si se añaden n_B moles de B, el volumen varía en $n_B V_B$. La variación total de volumen es, por tanto, $n_A V_A + n_B V_B$. La muestra ocupa un volumen mayor, pero las proporciones de los componentes son todavía las mismas. En este momento, extraigamos de ese volumen incrementado una muestra que contenga n_A de A y n_B de B. Su volumen es $n_A V_A + n_B V_B$. Puesto que V es una función de estado, se podría haber preparado la misma muestra mezclando las cantidades apropiadas de A y B. Esto justifica la Ec. 3.



Los volúmenes molares parciales (y, en general, las magnitudes molares parciales) se pueden medir de diferentes maneras. Un método consiste en medir la dependencia del volumen con la composición y ajustar el volumen observado en función de la cantidad de sustancia mediante un programa de ajuste no lineal (es decir, hallando los parámetros que permiten conseguir el mejor ajuste de los datos experimentales con una función concreta). Una vez se ha hallado la función, mediante diferenciación se puede determinar su pendiente a cualquier composición de interés. Por ejemplo, se ha hallado que el volumen de una mezcla se puede describir mediante la ecuación

$$V = A + Bn_A + C(n_A^2 - 1)$$

con valores particulares de los parámetros A, B y C, de forma que el volumen molar parcial de A a cualquier composición se puede determinar a partir de

$$V_A = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{p,T,n_B} = B + 2Cn_A$$

El volumen molar del segundo componente se obtiene a partir de la Ec. 3 según

$$V_B = \frac{V - n_A V_A}{n_B} = \frac{A - (n_A^2 + 1)\,C}{n_B}$$

Ilustración

Se ha hallado que el volumen total de una disolución de etanol a 25°C de temperatura que contiene 1.000 kg de agua viene dado por la expresión

$$V/\text{mL} = 1002.93 + 54.6664b - 0.36394b^2 + 0.028256b^3$$

donde b es el valor numérico de la molalidad. Puesto que la cantidad de CH_3OH en moles es igual al valor de la molalidad en moles por kilogramo, se puede escribir el volumen molar parcial del etanol, V_E, como

$$V_E/(\text{mL mol}^{-1}) = \left(\frac{\partial(V/\text{mL})}{\partial b}\right)_{p,T,n_W} = 54.6664 - 2(0.36394)b + 3(0.028256)b^2$$

Autoevaluación 7.1 A 25°C la densidad de una disolución etanol/agua de un 50 % en peso es 0.914 g cm^{-3}. Si el volumen molar parcial del agua en la disolución es 17.4 $cm^3\ mol^{-1}$, ¿cuál es el volumen molar parcial del etanol?

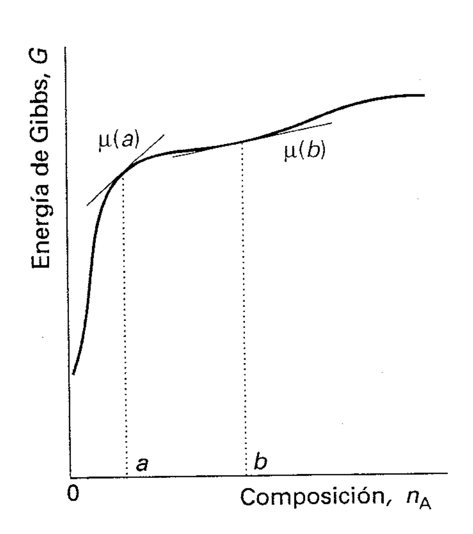
[56.3 $cm^3\ mol^{-1}$]

Los volúmenes molares son siempre positivos, pero las magnitudes molares parciales pueden no serlo. Por ejemplo, el volumen molar parcial límite del $MgSO_4$ en agua (su volumen molar parcial en el límite de concentración cero) es −1.4 $cm^3\ mol^{-1}$, lo que indica que la adición de 1 mol de $MgSO_4$ a un elevado volumen de agua da como resultado una disminución de volumen de 1.4 cm^3. La contracción se produce porque la sal rompe la estructura abierta del agua al hidratarse los iones, produciendo una ligera compactación.

(b) Energías de Gibbs molares parciales

El concepto de magnitud molar parcial se puede aplicar a cualquier magnitud de estado extensiva. Para una sustancia pura, el potencial químico es otra acepción de la energía de Gibbs molar. Para una sustancia en una mezcla, el potencial químico se *define* como la energía de Gibbs molar parcial:

$$\mu_J = \left(\frac{\partial G}{\partial n_J}\right)_{p,T,n'} \qquad [4]$$



7.3 El potencial químico de una sustancia es la pendiente de la representación de la energía de Gibbs total de una mezcla frente a la cantidad de sustancia de interés. En general, el potencial químico varía con la composición, como muestran los dos valores en a y b. En este caso, ambos potenciales químicos son positivos.

Es decir, el potencial químico es la pendiente de la representación de la energía de Gibbs frente a la cantidad de componente J, manteniendo constantes la presión y la temperatura (y las cantidades del resto de sustancias) (Fig. 7.3). Con el mismo argumento dado para obtener la Ec. 3, la energía de Gibbs total de una mezcla binaria viene dada por

$$G = n_A\mu_A + n_B\mu_B \qquad (5)$$

donde μ_A y μ_B son los potenciales químicos a la composición de la mezcla. Es decir, el potencial químico de una sustancia en una mezcla es la contribución de esta sustancia a la energía de Gibbs total de la mezcla.

En un sistema abierto de composición constante, la energía de Gibbs depende de la composición, de la presión y de la temperatura. Así, G puede variar cuando lo hacen p, T y la composición de forma que, para un sistema con los componentes A, B, . . . , la ecuación $dG = Vdp - SdT$ se transforma en

$$dG = V\,dp - S\,dT + \mu_A dn_A + \mu_B\,dn_B + \cdots \qquad (6)$$

Esta expresión es la **ecuación fundamental de la termodinámica química**. Sus implicaciones y consecuencias se analizan y desarrollan en éste y en los próximos tres capítulos.

A presión y temperatura constantes, la Ec. 6 se simplifica a

$$dG = \mu_A\, dn_A + \mu_B\, dn_B + \cdots \tag{7}$$

Vimos en la Sección 4.6c que en las mismas condiciones $dG = dw_{e,\,max}$. Por tanto, a temperatura y presión constantes,

$$dw_{e,\,max} = \mu_A\, dn_A + \mu_B\, dn_B + \cdots \tag{8}$$

Esto es, puede surgir trabajo distinto al de expansión variando la composición de un sistema. Por ejemplo, en una pila electroquímica, la reacción química se produce en dos zonas concretas diferentes (en los dos electrodos). El trabajo eléctrico que produce la pila se puede relacionar con el cambio de composición que tiene lugar al formarse los productos a partir de los reactivos.

(c) La importancia del potencial químico

El potencial químico es algo más que un simple indicador de cómo varía G con la composición. Puesto que

$$G = U + pV - TS$$

una variación infinitesimal de U en un sistema de composición variable se puede escribir como

$$\begin{aligned} dU &= -p\, dV - V dp + S\, dT + T dS + dG \\ &= -p\, dV - V dp + S\, dT + T dS + (V dp - S\, dT + \mu_A\, dn_A + \mu_B\, dn_B + \cdots) \\ &= -p\, dV + T dS + \mu_A\, dn_A + \mu_B\, dn_B + \cdots \end{aligned}$$

Esta expresión es la generalización de la Ec. 5.2 ($dU = T\,dS - p\, dV$) a sistemas en los que puede cambiar la composición. A volumen y entropía constantes, resulta

$$dU = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \cdots$$

y, de aquí,

$$\mu_J = \left(\frac{\partial U}{\partial n_J}\right)_{S,\,V,\,n'} \tag{9}$$

Por tanto, el potencial químico no sólo muestra cómo varía G cuando cambia la composición, sino que también muestra cómo varía la energía interna (pero bajo un conjunto diferente de condiciones). De la misma manera, es fácil deducir que

$$\text{(a)} \quad \mu_J = \left(\frac{\partial H}{\partial n_J}\right)_{S,\,p,\,n'} \qquad \text{(b)} \quad \mu_J = \left(\frac{\partial A}{\partial n_J}\right)_{T,\,V,\,n'} \tag{10}$$

Así, vemos que μ_J muestra cómo varían con la composición las magnitudes extensivas termodinámicas U, H, A y G. Ésta es la razón de por qué el potencial químico es una magnitud fundamental en química.

(d) La ecuación de Gibbs-Duhem

Puesto que la energía de Gibbs total de una mezcla viene dada por la Ec. 5 y los potenciales químicos dependen de la composición, si se provoca una variación infinitesimal de la composición cabe esperar que la G de un sistema binario varíe según

$$dG = \mu_A\, dn_A + \mu_B\, dn_B + n_A\, d\mu_A + n_B\, d\mu_B$$

No obstante, hemos visto que la Ec. 7 muestra la variación de la energía de Gibbs a presión y temperatura constantes. Puesto que G es una función de estado, estas dos ecuaciones deben ser iguales, lo que implica que a temperatura y presión constantes

$$n_A \, d\mu_A + n_B \, d\mu_B = 0 \tag{11}$$

Esta ecuación es un caso especial de la **ecuación de Gibbs-Duhem**:

$$\sum_j n_j \, d\mu_j = 0 \tag{12}$$

La ecuación de Gibbs-Duhem indica que el potencial químico de un componente de una mezcla no puede variar independientemente de los potenciales químicos de los demás componentes: en una mezcla binaria, si se incrementa una magnitud molar parcial la otra debe disminuir:

$$d\mu_B = -\frac{n_A}{n_B} \, d\mu_A \tag{13}$$

Se puede aplicar el mismo razonamiento a cualquier magnitud molar parcial. En la Figura 7.1 se puede observar, por ejemplo, que cuando el volumen molar del agua aumenta, el del etanol disminuye. Además, como muestra la Ec. 13 y se puede ver en la Figura 7.1, si n_A/n_B es elevada, a un pequeño cambio en el volumen molar parcial de A le corresponde un gran cambio en el volumen molar parcial de B, mientras que es cierto lo contrario si la relación es pequeña. En la práctica, la ecuación de Gibbs-Duhem se utiliza para determinar el volumen molar parcial de un componente de una mezcla binaria a partir de la medida del volumen molar parcial del segundo componente.

Ejemplo 7.1 Uso de la ecuación de Gibbs-Duhem

El valor experimental del volumen molar parcial del K_2SO_4 (aq) a 298 K viene dado por la expresión

$$V_{K_2SO_4}/(\text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}) = 32.280 + 18.216 b^{1/2}$$

donde b es el valor numérico de la molalidad del K_2SO_4. Utilizar la ecuación de Gibbs-Duhem para deducir una ecuación para el volumen molar del agua en la disolución. El volumen molar del agua pura a 298 K es 18.079 cm^3 mol^{-1}.

Método Supongamos que A indica K_2SO_4 y B indica H_2O, el disolvente. La ecuación de Gibbs-Duhem para los volúmenes molares parciales de ambos componentes es

$$n_A \, dV_A + n_B \, dV_B = 0$$

Esta relación implica que

$$dV_B = -\frac{n_A}{n_B} \, dV_A$$

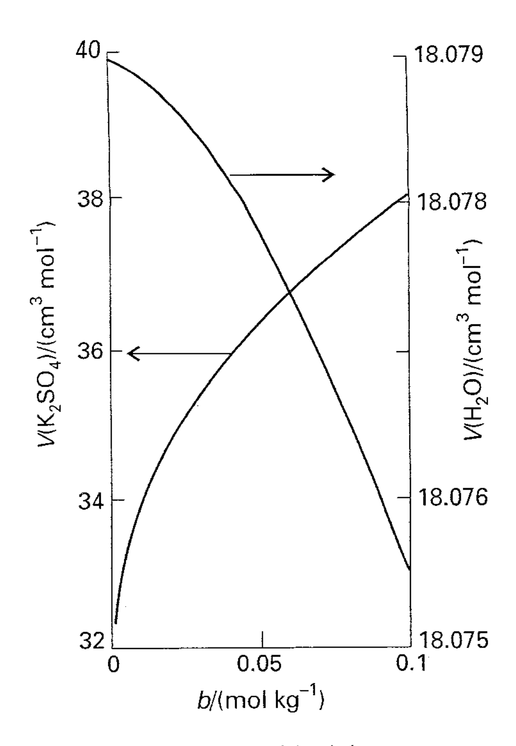
Integrando, se obtiene V_B según:

$$V_B = V_B^* - \int \frac{n_A}{n_B} \, dV_A$$

El primer paso es realizar el cambio de variable de V_A por la molalidad b, lo que permite integrar el término de la derecha entre $b = 0$ (B puro) y la molalidad de interés.

Respuesta De la información suministrada se desprende que, con A = K_2SO_4,

$$\frac{dV_A}{db} = 9.108 b^{-1/2}$$



7.4 Volúmenes molares parciales de los componentes de una disolución acuosa de sulfato potásico.

Por tanto, la integración necesaria es

$$V_B = V_B^* - 9.108 \int_0^b \frac{n_A}{n_B} b^{-1/2}\, db$$

Sabemos que la molalidad está relacionada con las cantidades de A y B por

$$b = \frac{n_A}{n_B M_B}$$

donde M_B es la masa molar del agua (en kilogramos por mol). Así,

$$V_B = V_B^* - 9.108 M_B \int_0^b b^{1/2}\, db$$

$$= V_B^* - \tfrac{2}{3}(9.108 M_B b^{3/2})$$

Sustituyendo los datos, se tiene que

$$V_B/(\mathrm{cm^3\ mol^{-1}}) = 18.079 - 0.1094 b^{3/2}$$

Los volúmenes molares parciales están representados en la Figura 7.4.

Autoevaluación 7.2 Repetir el cálculo para una sal A para la que $V_A/(\mathrm{cm^3\ mol^{-1}}) = 6.218 + 5.146b - 7.147b^2$.

[$V_B/(\mathrm{cm^3\ mol^{-1}}) = 18.079 - 0.0464b^2 + 0.0859b^3$]

7.2 Termodinámica de mezcla

La Ec. 5 da la dependencia de la energía de Gibbs de una mezcla con su composición y, por otra parte, sabemos que a temperatura y presión constantes los sistemas tienden hacia energías de Gibbs bajas. Éste es el vínculo que necesitamos para aplicar la termodinámica al estudio de los cambios espontáneos de composición, similares al que tiene lugar cuando se mezclan dos sustancias. Un ejemplo simple de un proceso de mezcla espontáneo es el de dos gases que se introducen en el mismo recipiente. La mezcla es espontánea, por lo que debe corresponder a una disminución de G. Veremos ahora cómo se expresa esta idea cuantitativamente.

(a) Energía de Gibbs de mezcla

Supongamos que en dos recipientes se han introducido las cantidades n_A y n_B de dos gases ideales, respectivamente; ambos están a la temperatura T y a la presión p. En estas condiciones, el valor de los potenciales químicos de los dos gases es el correspondiente a las sustancias "puras" y la energía de Gibbs del sistema total dada por la Ec. 5 es

$$G_i = n_A\mu_A + n_B\mu_B$$

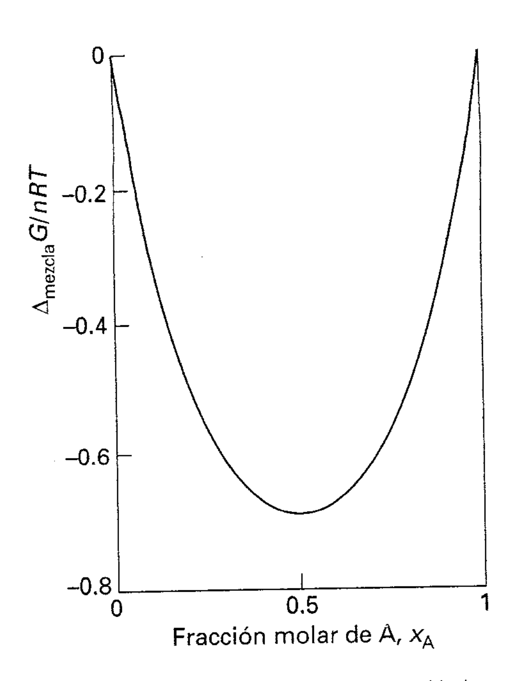
$$= n_A\left\{\mu_A^\ominus + RT\ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)\right\} + n_B\left\{\mu_B^\ominus + RT\ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)\right\}$$

La notación es mucho más sencilla si aceptamos que p indica la presión *relativa* a $p^\ominus$; es decir, sustituimos $p/p^\ominus$ por p, escribiendo

$$G_i = n_A\{\mu_A^\ominus + RT\ln p\} + n_B\{\mu_B^\ominus + RT\ln p\} \qquad \{14\}$$

Las ecuaciones en las que se aplica este criterio se numeran {1}, {2}, . . . ; Para utilizar las ecuaciones debemos acordarnos de reemplazar de nuevo p por $p/p^\ominus$. En la práctica, esto significa únicamente que el valor numérico de p se da en bars. Después de la mezcla, las presiones parciales de los gases son p_A y p_B, con $p_A + p_B = p$. La energía de Gibbs total varía a:

$$G_f = n_A\{\mu_A^\ominus + RT\ln p_A\} + n_B\{\mu_B^\ominus + RT\ln p_A\} \qquad \{15\}$$



7.5 Energía de Gibbs de mezcla de dos gases ideales y (como se discutirá posteriormente) de dos líquidos que forman una disolución ideal. La energía de Gibbs de mezcla es negativa a todas las composiciones y temperaturas, indicando que los gases ideales se mezclan espontáneamente en todas las proporciones.

La diferencia $G_f - G_i$, la energía de Gibbs de mezcla, $\Delta_{mezcla}G$, es por tanto

$$\Delta_{mezcla}G = n_A RT \ln\left(\frac{p_A}{p}\right) + n_B RT \ln\left(\frac{p_B}{p}\right) \qquad (16)$$

En este punto podemos reemplazar n_j por $x_j n$ y utilizar la ley de Dalton (Sección 1.2c) para escribir $p_j/p = x_j$ para cada uno de los componentes, quedando

$$\Delta_{mezcla}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \qquad (17)°$$

Puesto que las fracciones molares no son nunca superiores a 1, los logaritmos en esta ecuación son negativos y $\Delta_{mezcla}G < 0$ (Fig. 7.5). La conclusión de que $\Delta_{mezcla}G$ es negativa confirma que los gases ideales se mezclan espontáneamente en todas las proporciones. No obstante, la ecuación permite ir más allá del sentido común y obtener información cuantitativa del proceso. Vemos, por ejemplo, que $\Delta_{mezcla}G$ es directamente proporcional a la temperatura pero es independiente de la presión total.

Ejemplo 7.2 Cálculo de la energía de Gibbs de mezcla

Un recipiente se divide en dos compartimentos iguales (Fig. 7.6). Uno contiene 3.0 moles de H_2 a 25°C; el otro contiene 1.0 mol de N_2 a 25°C. Calcular la energía de Gibbs de mezcla cuando se retira la separación. Suponer comportamiento ideal.

Método Se procede calculando la energía de Gibbs inicial a partir de los potenciales químicos. Para hacer esto, necesitamos la presión de cada gas. Escribir la presión del nitrógeno como p; entonces, mediante las leyes de los gases se puede escribir la presión del hidrógeno como un múltiplo de p. Después, calcular la energía de Gibbs del sistema cuando se retira la separación. El volumen de ambos gases se multiplica por dos, por lo que su presión parcial se reduce a la mitad.

Respuesta Dado que la presión del nitrógeno es p, la presión del hidrógeno es $3p$; por tanto, la energía de Gibbs inicial es

$$G_i = (3.0\text{ mol})\{\mu^{\ominus}(H_2) + RT\ln 3p\} + (1.0\text{ mol})\{\mu^{\ominus}(N_2) + RT\ln p\}$$

La presión parcial del nitrógeno se reduce a $\frac{1}{2}p$ y la del hidrógeno se reduce a $\frac{3}{2}p$. Por tanto, la energía de Gibbs cambia a

$$G_f = (3.0\text{ mol})\{\mu^{\ominus}(H_2) + RT\ln \tfrac{3}{2}p\} + (1.0\text{ mol})\{\mu^{\ominus}(N_2) + RT\ln \tfrac{1}{2}p\}$$

La energía de Gibbs de mezcla es la diferencia entre estas dos cantidades:

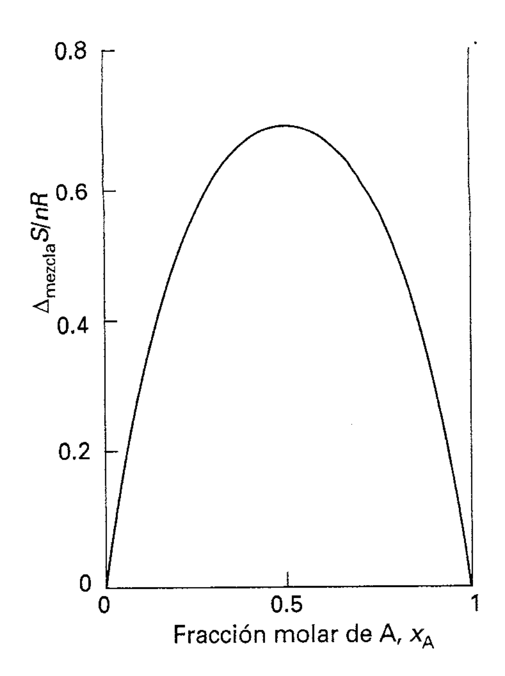
$$\Delta_{mezcla}G = (3.0\text{ mol})RT\ln\left(\frac{\frac{3}{2}p}{3p}\right) + (1.0\text{ mol})RT\ln\left(\frac{\frac{1}{2}p}{p}\right)$$
$$= -(3.0\text{ mol})RT\ln 2 - (1.0\text{ mol})RT\ln 2$$
$$= -(4.0\text{ mol})RT\ln 2 = -6.9\text{ kJ}$$

Comentario En este ejemplo, el valor de la $\Delta_{mezcla}G$ es la suma de dos contribuciones: la propia mezcla y la variación de la presión de los dos gases hasta su presión final, $2p$. Cuando se mezclan 3.0 moles de H_2 con 1.0 mol de N_2 a la misma presión, la variación de energía de Gibbs es −5.6 kJ, independientemente del valor de la presión inicial común.

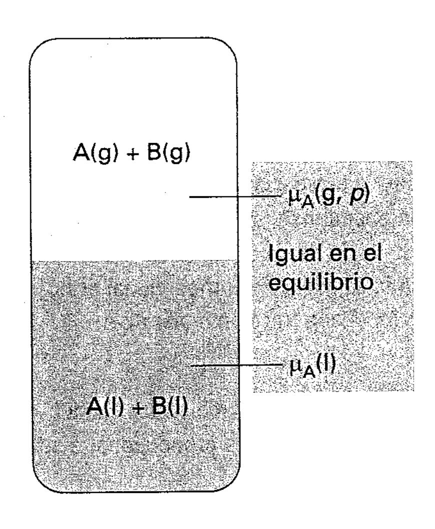
Autoevaluación 7.3 Suponer que se mezclan 2.0 moles de H_2 a 2.0 atm y 25°C y 4.0 moles de N_2 a 3.0 atm y 25°C a volumen constante. Calcular $\Delta_{mezcla}G$. ¿Cuál sería el valor de la $\Delta_{mezcla}G$ si las presiones iniciales fueran idénticas?

[−9.7 kJ, −9.5 kJ]

7.6 Estados inicial y final considerados en el cálculo de la energía de Gibbs de mezcla de gases a diferentes presiones iniciales.



7.7 Entropía de mezcla de dos gases ideales y (como se discute posteriormente) de dos líquidos que forman una disolución ideal. La entropía aumenta para todas las composiciones y temperaturas, lo que indica que los gases ideales se mezclan de forma espontánea en todas proporciones. Puesto que no existe transferencia de calor con el medio cuando se mezclan gases ideales, la entropía del medio no varía. Así, el gráfico muestra también la evolución de la entropía total del sistema más el medio cuando se mezclan gases ideales.



7.8 En el equilibrio, el potencial químico de la forma gas de una sustancia A coincide con el potencial químico de su fase condensada. La igualdad se mantiene si también está presente un soluto. Puesto que el potencial químico de A en el vapor depende de su presión de vapor parcial, resulta que se puede relacionar el potencial químico de A líquido con su presión de vapor parcial.

(b) Otras magnitudes termodinámicas de mezcla

Puesto que $(\partial G/\partial T)_{p,n} = -S$, de la Ec. 17 se deduce inmediatamente que, para una mezcla de gases ideales, la **entropía de mezcla**, $\Delta_{mezcla}S$, es

$$\Delta_{mezcla}S = -\left(\frac{\partial \Delta_{mezcla}G}{\partial T}\right)_{p,\, n_A,\, n_B} = -nR\,(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \qquad (18)°$$

Puesto que $\ln x < 0$, se cumple que $\Delta_{mezcla}S > 0$ para todas las composiciones (Fig. 7.7). Este incremento de entropía es el que cabría esperar para un gas que se dispersa en otro, de forma que el sistema resulta más desordenado. El cálculo de la energía de Gibbs de mezcla del Ejemplo 7.2 ha dado $-(4.0\text{ mol})RT \ln 2$, por lo que la correspondiente entropía de mezcla es $+(4.0\text{ mol})R \ln 2$, o $+23\text{ J K}^{-1}$.

La **entalpía de mezcla**, $\Delta_{mezcla}H$, isotérmica e isobárica (presión constante) de dos gases ideales se puede obtener a partir de $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (puesto que el proceso es isotérmico). A partir de las Ecs. 17 y 18 se obtiene

$$\Delta_{mezcla}H = 0 \qquad (19)°$$

La entalpía de mezcla es nula, como se podía esperar para un sistema en el que no hay interacciones entre las moléculas que forman la mezcla de gases. Resulta, pues, que la fuerza impulsora de la mezcla surge del incremento de entropía del sistema, ya que la entropía del medio permanece inalterada.

7.3 Potenciales químicos de líquidos

Para estudiar las propiedades de equilibrio de las mezclas líquidas necesitamos conocer cómo varía el potencial químico de un líquido con la composición. Para calcular este dato, haremos uso del hecho de que en el equilibrio el potencial químico de una sustancia presente en fase vapor debe coincidir con el potencial químico del líquido.

(a) Disoluciones ideales

Identificaremos las magnitudes correspondientes a sustancias puras mediante el superíndice *, de forma que el potencial químico de una sustancia pura A es μ_A^* y se escribe μ_A^* (l) cuando se quiere indicar que A es un líquido. Puesto que la presión de vapor de un líquido puro es p_A^*, de acuerdo con la Ec. 5.20, el potencial químico de A en el vapor es $\mu^\ominus + RT \ln p_A^*$ (debiendo interpretar p_A^* como la presión relativa $p_A^*/p^\ominus$). En el equilibrio, estos dos potenciales químicos son iguales (Fig. 7.8), por lo que se puede escribir

$$\mu_A^* = \mu_A^\ominus + RT \ln p_A^* \qquad \{20\}$$

Si también está presente en el líquido otra sustancia, un soluto, el potencial químico de A en el líquido es μ_A y su presión de vapor es p_A. En este caso

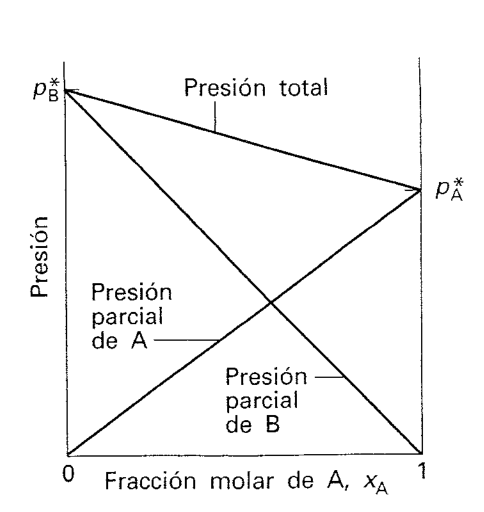
$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln p_A \qquad \{21\}$$

Podemos combinar estas dos ecuaciones para eliminar el potencial químico estándar del gas, obteniendo

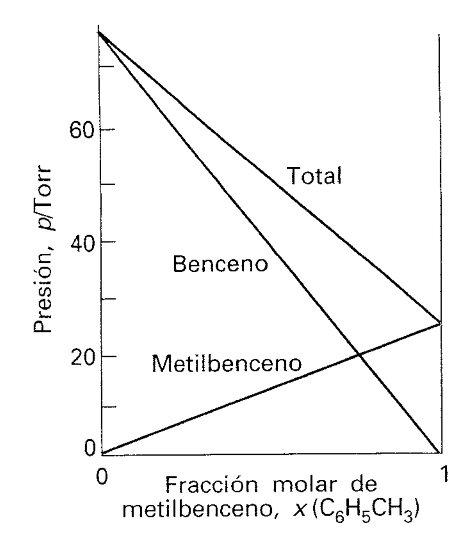
$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \left(\frac{p_A}{p_A^*}\right) \qquad (22)$$

El paso final se basa en información experimental que relaciona la razón de presiones de vapor y la composición del líquido. En una serie de experimentos con mezclas de líquidos similares (del tipo benceno y metilbenceno), el químico francés François Raoult halló que el cociente entre la presión parcial de cada componente y la correspondiente presión de vapor del componente puro, p_A/p_A^*, es aproximadamente igual a la fracción molar de A en la mezcla líquida. Esto es, estableció lo que se ha venido a denominar **ley de Raoult**:

$$p_A = x_A p_A^* \qquad (23)°$$



7.9 La presión de vapor total y las dos presiones de vapor parciales de una mezcla ideal binaria son proporcionales a las fracciones molares de los componentes.



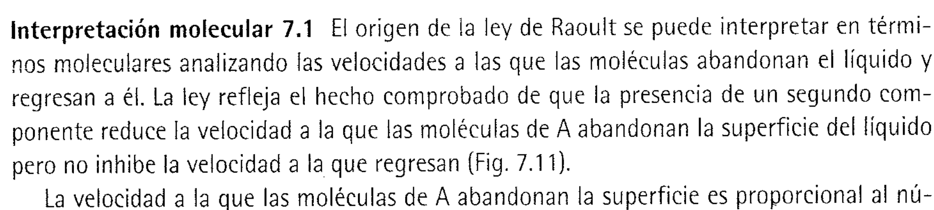
7.10 Dos líquidos similares, en este caso benceno y metilbenceno (tolueno), se comportan casi idealmente y la variación de las presiones de vapor con la composición es prácticamente la misma que la de una disolución ideal.

Esta ley se ilustra en la Figura 7.9. Algunas mezclas cumplen satisfactoriamente la ley de Raoult, especialmente cuando los componentes son estructuralmente similares (Fig. 7.10). Las mezclas que obedecen la ley en todo el rango de composición desde A puro hasta B puro reciben el nombre de **disoluciones ideales**. Cuando escribimos ecuaciones que son válidas únicamente para las disoluciones idéales, las identificaremos con un superíndice °, tal como hemos hecho en la Ec. 23.

Para una disolución ideal, a partir de las Ecs. 22 y 23 se obtiene

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A \qquad (24)^\circ$$

Esta importante ecuación puede considerarse como una *definición* de una disolución ideal (la ley de Raoult es una consecuencia de la ecuación más que un principio del que se deduce la ecuación). De hecho, es una definición mejor que la Ec. 23 ya que no presupone que el gas sea ideal.



Interpretación molecular 7.1 El origen de la ley de Raoult se puede interpretar en términos moleculares analizando las velocidades a las que las moléculas abandonan el líquido y regresan a él. La ley refleja el hecho comprobado de que la presencia de un segundo componente reduce la velocidad a la que las moléculas de A abandonan la superficie del líquido pero no inhibe la velocidad a la que regresan (Fig. 7.11).

La velocidad a la que las moléculas de A abandonan la superficie es proporcional al número existente en la superficie que, a su vez, es proporcional a la fracción molar de A:

$$\text{velocidad de vaporización} = kx_A$$

donde k es una constante de proporcionalidad. La velocidad a la que las moléculas condensan es proporcional a su concentración en la fase gas que, a su vez, es proporcional a su presión parcial:

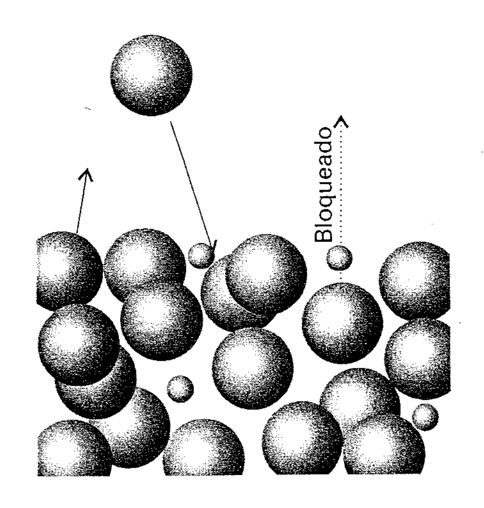
$$\text{velocidad de condensación} = k'p_A$$

En el equilibrio, las velocidades de vaporización y condensación son iguales, de modo que:

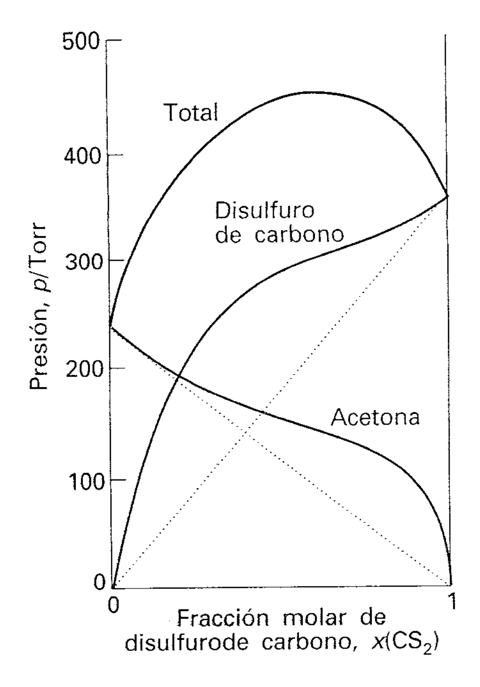
$$k'p_A = kx_A$$

De donde resulta:

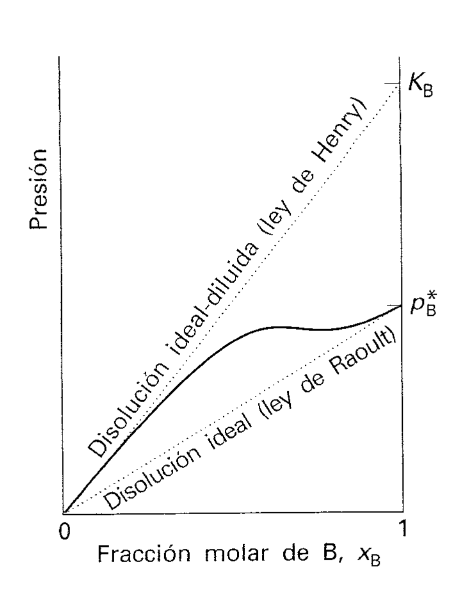
$$p_A = \frac{k}{k'}\, x_A$$



7.11 Dibujo de la interpretación molecular de la ley de Raoult. Las esferas grandes corresponden a las moléculas de disolvente en la superficie de una disolución (la línea superior de esferas) y las esferas pequeñas son las moléculas de soluto. Estas últimas dificultan la salida de las moléculas de disolvente hacia el vapor, pero no dificultan su retorno.



7.12 Líquidos distintos muestran fuertes desviaciones de la idealidad [en este caso disulfuro de carbono y acetona (propanona)].



7.13 Cuando un componente (el disolvente) es casi puro, presenta una presión de vapor que es proporcional a la fracción molar con una pendiente p_B^* (ley de Raoult). Cuando es el componente minoritario (el soluto), su presión de vapor continúa siendo proporcional a la fracción molar, pero la constante de proporcionalidad es ahora K_B (ley de Henry).

Para un líquido puro, $x_A = 1$; así

$$p_A^* = \frac{k}{k'}$$

La Ec. 23 resulta de la sustitución de esta relación en la anterior.

Algunas disoluciones se separan significativamente de la ley de Raoult (Fig. 7.12). No obstante, incluso en estos casos la ley se cumple para el componente mayoritario (el disolvente) cuando es prácticamente puro. En cualquier caso, la ley es una buena aproximación a las propiedades del disolvente si la disolución es diluida.

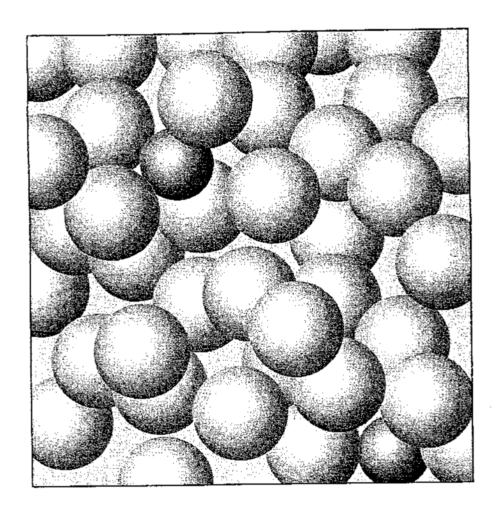
(b) Disoluciones ideales-diluidas

En las disoluciones ideales el soluto, al igual que el disolvente, cumple la ley de Raoult. No obstante, en disoluciones reales a concentraciones bajas, el químico inglés William Henry halló experimentalmente que, aunque la presión de vapor del soluto es proporcional a su fracción molar, la constante de proporcionalidad no es la presión de vapor de la sustancia pura (Fig. 7.13). La **ley de Henry** es:

$$p_B = x_B K_B \qquad (25)^{\circ}$$

En esta expresión x_B es la fracción molar del soluto y K_B es una constante empírica (con dimensiones de presión) escogida de manera que la representación de la presión de vapor de B frente a su fracción molar sea tangente a la curva experimental en $x_B = 0$.

Las mezclas en las que el soluto cumple la ley de Henry y el disolvente cumple la ley de Raoult se denominan **disoluciones ideales-diluidas**. Identificaremos también con el superíndice ° aquellas ecuaciones que se hayan deducido utilizando la ley de Henry.



7.14 En una disolución diluida, las moléculas de disolvente (las esferas verdes) tienen un entorno que difiere muy poco del que se observa en el disolvente puro. En cambio, las partículas de soluto tienen un entorno absolutamente distinto del que se observa en el soluto puro.

Interpretación molecular 7.2 El distinto comportamiento del soluto y del disolvente a concentraciones bajas (expresado mediante las leyes de Henry y Raoult, respectivamente) surge del hecho de que en una disolución diluida las moléculas del disolvente tienen un entorno muy parecido al que tienen en el líquido puro (Fig. 7.14) mientras que, las moléculas de soluto están rodeadas por moléculas de disolvente, entorno totalmente diferente al que tienen en el componente puro. Así, el disolvente se comporta como un líquido puro ligeramente modificado, mientras que el soluto tiene un comportamiento completamente distinto al de su estado puro, excepto cuando las moléculas del disolvente y del soluto son muy parecidas. En este último caso, el soluto también cumple la ley de Raoult.

Ejemplo 7.3 Estudio de la validez de las leyes de Raoult y Henry

Se han medido las presiones de vapor de los componentes de una mezcla de propanona (acetona, A) y triclorometano (cloroformo, C) a 35°C, con el siguiente resultado

x_C	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1
p_C/Torr	0	35	82	142	219	293
p_A/Torr	347	270	185	102	37	0

Confirmar que la mezcla cumple la ley de Raoult para el componente mayoritario y la ley de Henry para el minoritario. Hallar las constantes de la ley de Henry.

Método Tanto la ley de Raoult como la de Henry reflejan la forma de una gráfica de la presión parcial frente a la fracción molar. Por tanto, hay que representar las presiones de vapor frente a la fracción molar. La ley de Raoult se comprueba comparando los datos con la línea recta $p_J = x_J p_J^*$ para cada componente en la región en que éste se halla en exceso (actuando como disolvente). La ley de Henry se comprueba buscando la línea $p_J = x_J K_J$ que es tangente a cada curva de presión de vapor parcial a x baja, cuando se puede considerar que el componente es el soluto.

Respuesta Se han representado los datos en la Figura 7.15 junto con las líneas de la ley de Raoult. La ley de Henry requiere una K = 175 Torr para la propanona y K = 165 Torr para el triclorometano.

Comentario Obsérvese que el sistema se desvía de las leyes de Raoult y de Henry incluso para pequeñas desviaciones de x = 1 y x = 0, respectivamente. Nos ocuparemos de estas desviaciones en la Sección 7.6.

Autoevaluación 7.4 Se han hallado las siguientes presiones de vapor del clorometano a diversas fracciones molares en una mezcla a 25°C:

x	0.005	0.009	0.019	0.024
p/Torr	205	363	756	946

Estimar la constante de la ley de Henry.

[4×10^4 Torr]

En la Tabla 7.1 se recogen algunos datos de la ley de Henry. Además de proporcionar una relación entre la fracción molar del soluto y su presión parcial, los datos de la tabla pueden utilizarse también para calcular solubilidades de gases. El Ejemplo 7.4 ilustra el procedimiento.

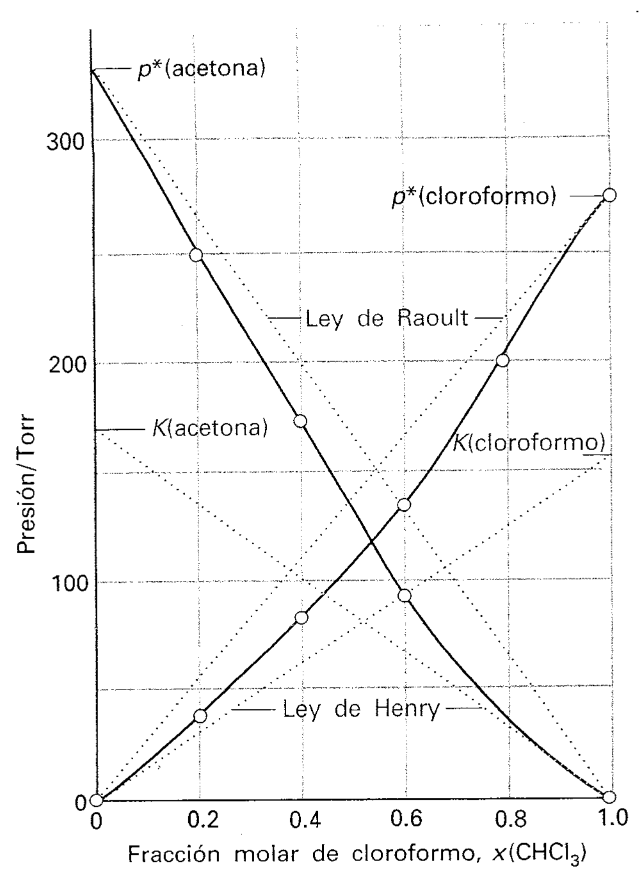
Tabla 7.1* Constantes de la ley de Henry para gases en agua a 298 K

	K/Torr
CO_2	1.25×10^6
H_2	5.34×10^7
N_2	6.51×10^7
O_2	3.30×10^7

* Se pueden encontrar más valores en la Sección de datos al final de este volumen.

Ejemplo 7.4 Aplicación de la ley de Henry

Estimar la solubilidad molar (la solubilidad en moles por litro) del oxígeno en agua a 25°C y a una presión parcial de 160 Torr, su presión parcial en la atmósfera a nivel del mar.



7.15 Presiones de vapor parciales experimentales de una mezcla de cloroformo (triclorometano) y acetona (propanona) basadas en los datos del Ejemplo 7.3. Los valores de K se obtienen por extrapolación de las presiones de vapor de las disoluciones diluidas tal como se explica en el Ejemplo.

Método La fracción molar del soluto viene dada por la ley de Henry como $x_J = p_J/K_J$, donde p_J es la presión parcial del soluto J gas. Todo lo que se necesita hacer es calcular la fracción molar que corresponde a la presión parcial planteada y transformar la fracción molar en una concentración molar. Para la última parte del cálculo, se calcula la cantidad de O_2 disuelto en 1.00 kg de agua (que corresponde aproximadamente a 1.00 L de agua). La disolución es diluida, por lo que se pueden simplificar las expresiones de la fracción molar.

Respuesta Puesto que la cantidad de O_2 disuelta es pequeña, su fracción molar es

$$x(O_2) = \frac{n(O_2)}{n(O_2) + n(H_2O)} \approx \frac{n(O_2)}{n(H_2O)}$$

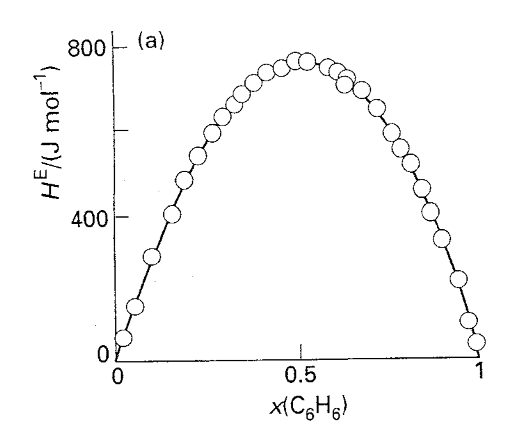
Así,

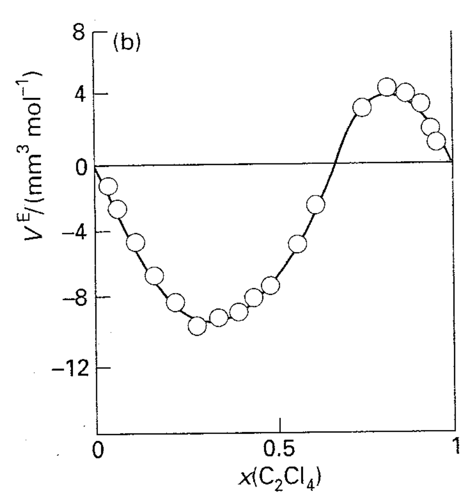
$$n(O_2) \approx x(O_2)n(H_2O) = \frac{p(O_2)n(H_2O)}{K}$$

$$\approx \frac{(160 \text{ Torr}) \times (55.5 \text{ mol})}{3.30 \times 10^7 \text{ Torr}} = 2.69 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

La molalidad de la disolución saturada es, pues, 2.69×10^{-4} mol kg^{-1}, que corresponde a una concentración molar aproximada de 2.7×10^{-4} mol L^{-1}.

Comentario El conocimiento de las constantes de la ley de Henry para gases en grasas y lípidos es importante para el estudio de la respiración, especialmente cuando la presión parcial del oxígeno no es la normal, como ocurre en submarinismo y montañismo, y para el estudio de la acción de los gases en la anestesia.





7.16 Funciones de exceso experimentales a 25°C. (a) H^E para benceno/ciclohexano; el gráfico muestra que la mezcla es endotérmica (puesto que $\Delta_{mezcla}H = 0$ para una disolución ideal). (b) Volumen de exceso, V^E, para tetracloroetano/ciclopentano; el gráfico muestra que se produce una contracción a bajas fracciones molares de tetracloroetano y una expansión a elevadas fracciones molares (puesto que $\Delta_{mezcla}V = 0$ para una mezcla ideal).

Autoevaluación 7.5 Calcular la solubilidad molar del nitrógeno en agua expuesta al aire a 25°C; las presiones parciales se han calculado en el Ejemplo 1.5

[0.505 mmol L^{-1}]

Propiedades de las disoluciones

En esta sección vamos a analizar la termodinámica de mezcla de los líquidos. En primer lugar, se considera el caso simple de mezclas de líquidos que dan como resultado la formación de una disolución ideal. De esta forma se identifican las consecuencias termodinámicas del mezclado al azar de moléculas de una especie con moléculas de una segunda especie. El cálculo proporciona el punto de partida para el estudio de las desviaciones del comportamiento ideal que presentan las disoluciones reales.

7.4 Mezclas líquidas

La energía de Gibbs de mezcla de dos líquidos que forman una disolución ideal se calcula de la misma forma que en el caso de dos gases (Sección 7.2a). La energía de Gibbs total antes de que se mezclen los líquidos es

$$G_i = n_A\mu_A^* + n_B\mu_B^*$$

Cuando se han mezclado, los potenciales químicos individuales vienen dados por la Ec. 24 y la energía de Gibbs total es

$$G_f = n_A\{\mu_A^* + RT \ln x_A\} + n_B\{\mu_B^* + RT \ln x_B\}$$

Por tanto, la energía de Gibbs de mezcla es

$$\Delta_{mezcla}G = nRT\{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\} \qquad (26)°$$

donde $n = n_A + n_B$. Como para los gases, la entropía ideal de mezcla de dos líquidos es

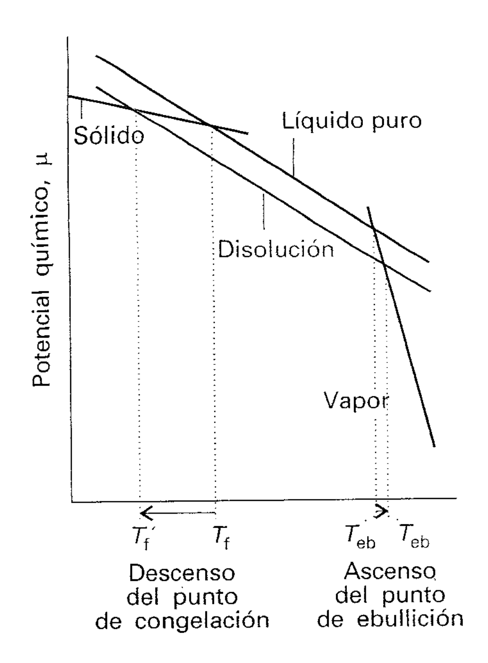
$$\Delta_{mezcla}S = -nR\{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\} \qquad (27)°$$

y la entalpía de mezcla ideal es nula.

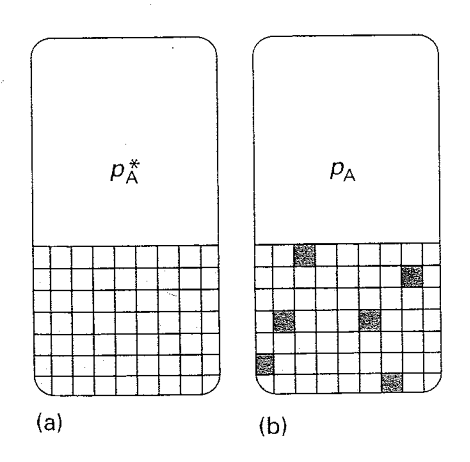
La Ec. 26 es la misma que la obtenida para dos gases ideales y todas las conclusiones que se plantearon en su momento son válidas aquí: la fuerza impulsora de la mezcla es el aumento de entropía del sistema que se produce cuando se mezclan las moléculas y la entalpía de mezcla es cero. Debe destacarse, sin embargo, que el sentido de la idealidad de una disolución es algo distinto de la idealidad de los gases. En un gas ideal no existen interacciones entre las moléculas. En las disoluciones ideales existen interacciones, pero las interacciones medias A-B en la mezcla son las mismas que las interacciones medias A-A y B-B en los líquidos puros. La variación de la energía de Gibbs de mezcla con la composición es la misma que la obtenida previamente para los gases en la Figura 7.5; lo mismo se puede aplicar a la entropía de mezcla, Figura 7.7.

Las disoluciones reales se componen de partículas en las que las interacciones A-A, A-B y B-B son todas distintas. Cuando dos líquidos se mezclan, no sólo se puede producir una variación de entalpía, sino que también puede aparecer una contribución adicional a la entropía debido a la posibilidad de que las moléculas de un tipo se agreguen entre sí en lugar de mezclarse libremente con las demás. Si la variación de entalpía es elevada y positiva o si la variación de entropía es negativa (debido a una reorganización de las moléculas que da lugar a una mezcla ordenada), entonces la energía de Gibbs en el proceso de mezcla será positiva. En este caso, la separación es espontánea y los líquidos pueden ser inmiscibles. Alternativamente, los líquidos pueden ser **parcialmente miscibles**, lo que significa que son miscibles sólo en un cierto intervalo de composición.

Se pueden expresar las propiedades termodinámicas de las disoluciones reales utilizando las **funciones de exceso**, X^E, que se definen como la diferencia entre la función termodiná-



7.17 Potencial químico del disolvente en presencia del soluto. La disminución del potencial químico del líquido afecta más al punto de congelación que al de ebullición, debido a los ángulos de intersección de las rectas (que vienen fijados por las entropías correspondientes; recuérdese la Fig. 6.1).



7.18 La presión de vapor de un líquido puro representa un balance entre el incremento de desorden que tiene lugar en la vaporización y la disminución de desorden del medio. (a) Aquí se representa esquemáticamente la estructura del líquido como una cuadrícula. (b) Cuando se añade el soluto (los cuadros oscuros), el desorden de la fase condensada es relativamente mayor que el del líquido puro, lo que produce una disminución de la tendencia a adquirir el desorden característico de la fase vapor.

mica de mezcla observada y la función correspondiente a una disolución ideal. La entropía de exceso, S^E, por ejemplo, se define como

$$S^E = \Delta_{\text{mezcla}} S - \Delta_{\text{mezcla}} S^{\text{ideal}} \qquad [28]$$

donde $\Delta_{\text{mezcla}} S^{\text{ideal}}$ viene dada por la Ec. 27. La entalpía y el volumen de exceso son ambos iguales a la entalpía y el volumen de mezcla observados, ya que los valores ideales son cero en ambos casos.

Las desviaciones de cero de las energías de exceso son un índice del grado de no idealidad de las disoluciones. En esta relación, un sistema modelo útil es la **disolución regular**, entendiendo por tal una disolución en la que $H^E \neq 0$ pero $S^E = 0$. Podemos considerar que una disolución regular es aquella en la que los dos tipos de moléculas están distribuidos al azar (como en una disolución ideal) pero presentan distintas energías de interacción entre las diferentes moléculas. En la Figura 7.16 se muestran dos ejemplos de la dependencia con la composición de funciones de exceso.

7.5 Propiedades coligativas

Las propiedades que vamos a considerar ahora son el ascenso del punto de ebullición, el descenso del punto de congelación y la presión osmótica, que resultan de la presencia de un soluto. En disoluciones diluidas, estas propiedades dependen sólo del número de partículas de soluto presentes, no de su composición. Por esta razón, se les denomina **propiedades coligativas** (indicando que "dependen del conjunto").

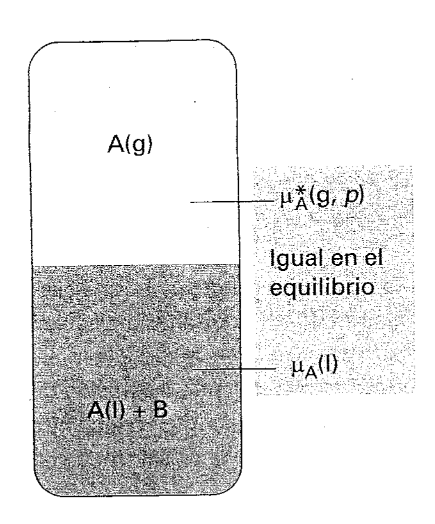
En todos los desarrollos que presentamos a continuación se considera que el soluto no es volátil, es decir, que no contribuye al vapor. También consideraremos que el soluto no se disuelve en el disolvente sólido: esto es, cuando la disolución congela se separa el disolvente sólido puro. Esta última suposición es bastante drástica, aunque se cumple en muchas mezclas; se podría evitar, aunque a expensas de una mayor complejidad matemática que no introduce ningún concepto nuevo.

(a) Características comunes de las propiedades coligativas

Todas las propiedades coligativas son una consecuencia de la reducción del potencial químico del disolvente líquido que resulta de la presencia de un soluto. La reducción es desde μ_A^* del disolvente puro hasta $\mu_A^* + RT \ln x_A$ del disolvente cuando está presente un soluto (puesto que $x_A < 1$, $\ln x_A$ es negativo). No existe una influencia directa del soluto sobre el potencial químico del vapor del disolvente ni del disolvente sólido, ya que el soluto no aparece ni en el vapor ni en el sólido. Como puede verse en la Figura 7.17, la reducción del potencial químico del disolvente provoca que el equilibrio líquido-vapor se alcance a temperaturas más elevadas (el punto de ebullición asciende) y que el equilibrio sólido–líquido se alcance a temperaturas más bajas (el punto de congelación desciende).

Interpretación molecular 7.3 El origen molecular de la disminución del potencial químico no es la energía de interacción entre las partículas del soluto y del disolvente, ya que dicha disminución tiene lugar también en disoluciones ideales (que presentan una entalpía de mezcla nula). Si no es un efecto entálpico, debe ser un efecto entrópico.

El disolvente líquido puro tiene una entropía que refleja el desorden de sus moléculas. Su presión de vapor refleja la tendencia que tiene la disolución hacia entropías más elevadas, las cuales se pueden alcanzar si el líquido se vaporiza para formar un gas más desordenado. Cuando está presente un soluto, aparece una contribución adicional a la entropía del líquido, incluso en una disolución ideal. Puesto que la propia entropía del líquido en la disolución es mayor que la del líquido puro, existe una menor tendencia a formar el gas (Fig. 7.18). El soluto aparece como un agente reductor de la presión de vapor y, por consiguiente, su efecto es un ascenso del punto de ebullición.



7.19 El equilibrio heterogéneo implicado en el cálculo del ascenso del punto de ebullición es entre el vapor de A puro y de A en la mezcla, siendo A el disolvente y B un soluto no volátil.

Paralelamente, el incremento de la aleatoriedad molecular de la disolución se opone a la tendencia a la congelación. En consecuencia, se debe llegar a una temperatura más baja antes de que se alcance el equilibrio entre el sólido y la disolución. El resultado es un descenso del punto de congelación.

La estrategia para un análisis cuantitativo del ascenso del punto de ebullición y del descenso del punto de congelación se basa en la búsqueda de la temperatura a la que, a 1 atm, una fase (el vapor de disolvente puro o el disolvente puro sólido) tiene el mismo potencial químico que el disolvente en la disolución. Ésta es la nueva temperatura de equilibrio para la transición de fase a 1 atm y, por tanto, es el nuevo punto de ebullición o el nuevo punto de congelación del disolvente.

(b) Ascenso del punto de ebullición (ascenso ebulloscópico)

El equilibrio heterogéneo de interés cuando se analiza la ebullición es el existente entre el vapor de disolvente y el disolvente en la disolución a 1 atm (Fig. 7.19). Denominamos A al disolvente y B al soluto. El equilibrio se establece a la temperatura en la que

$$\mu_A^*(g) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A \qquad (29)$$

(La presión de 1 atm es la misma en todo el sistema y no se escribirá explícitamente.) En la *Justificación 7.2* se muestra que esta ecuación implica que la presencia de un soluto en una fracción molar x_B provoca un ascenso en el punto de ebullición normal desde T^* hasta $T^* + \Delta T$, donde

$$\Delta T = Kx_B \qquad K = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{vap}H} \qquad (30)^{\circ}$$

Justificación 7.2

La Ec. 29 se puede reordenar según

$$\ln(1 - x_B) = \frac{\mu_A^*(g) - \mu_A^*(l)}{RT} = \frac{\Delta_{vap}G}{RT}$$

donde $\Delta_{vap}G$ es la energía de Gibbs de vaporización del disolvente puro (A) y x_B es la fracción molar del soluto; se ha utilizado que $x_A + x_B = 1$. Podemos escribir que

$$\Delta_{vap}G = \Delta_{vap}H - T\Delta_{vap}S$$

y si ignoramos la pequeña dependencia de $\Delta_{vap}H$ y $\Delta_{vap}S$ con la temperatura, tenemos,

$$\ln(1 - x_B) = \frac{\Delta_{vap}H}{RT} - \frac{\Delta_{vap}S}{R}$$

Cuando $x_B = 0$, el punto de ebullición es el del líquido puro A, T^*, y

$$\ln 1 = \frac{\Delta_{vap}H}{RT^*} - \frac{\Delta_{vap}S}{R}$$

Puesto que ln 1 = 0, restando las dos ecuaciones tenemos

$$\ln(1 - x_B) = \frac{\Delta_{vap}H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)$$

Supongamos ahora que la cantidad de soluto presente es tan pequeña que $x_B \ll 1$. En estas condiciones podemos escribir $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$, obteniendo

$$x_B = \frac{\Delta_{vap}H}{R}\left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T}\right)$$

Finalmente, puesto que $T \approx T^*$, resulta que

$$\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} = \frac{T - T^*}{TT^*} \approx \frac{\Delta T}{T^{*2}}$$

con $\Delta T = T - T^*$. La Ec. 30 se obtiene reordenando la ecuación anterior.

Tabla 7.2* Constantes crioscópicas y ebulloscópicas

	K_f/ (K/(mol kg^{-1}))	K_b/ (K/(mol kg^{-1}))
Benceno	5.12	2.53
Alcanfor	40	
Fenol	7.27	3.04
Agua	1.86	0.51

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos.*

Puesto que en la Ec. 30 no aparece ninguna referencia a la composición del soluto, únicamente aparece su fracción molar, se puede concluir que el ascenso del punto de ebullición (ascenso ebulloscópico) es una propiedad coligativa. El valor de ΔT depende de las propiedades del disolvente, de forma que los mayores cambios se observan en disolventes de elevado punto de ebullición.[2] Para aplicaciones prácticas de la Ec. 30, podemos considerar que, en disoluciones diluidas, la fracción molar de B es proporcional a su molalidad, b, y se puede escribir

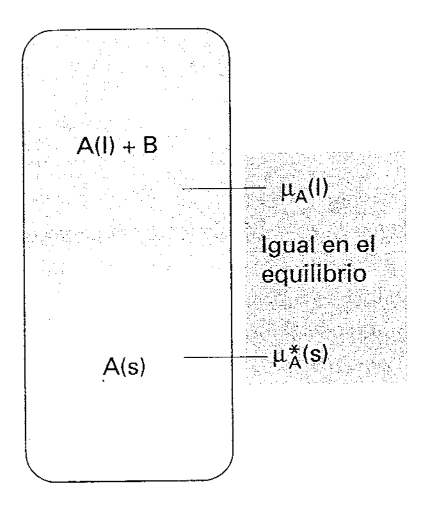
$$\Delta T = K_b b \qquad (31)$$

donde K_b es la **constante ebulloscópica** empírica del disolvente (Tabla 7.2).

(c) Descenso del punto de congelación (descenso crioscópico)

Ahora, el equilibrio heterogéneo de interés es el existente entre el disolvente sólido puro A y la disolución que presenta una fracción molar de soluto x_B (Fig. 7.20). En el punto de congelación, los potenciales químicos de A en las dos fases son iguales:

$$\mu_A^*(s) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A \qquad (32)$$



7.20 El equilibrio heterogéneo implicado en el cálculo del descenso del punto de congelación es entre el sólido A puro y A en la mezcla, siendo A el disolvente y B un soluto insoluble en el sólido A.

La única diferencia entre este cálculo y el anterior es la aparición del potencial químico del sólido en lugar del vapor. Por tanto, podemos escribir directamente el resultado utilizando la Ec. 30:

$$\Delta T = K' x_B \qquad K' = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{fus}H} \qquad (33)^\circ$$

donde ΔT es el descenso del punto de congelación (descenso crioscópico), $T^* - T$, y $\Delta_{fus}H$ es la entalpía de fusión del disolvente. Los mayores descensos se observan en disolventes con bajas entalpías de fusión y elevados puntos de fusión. Si la disolución es diluida, la fracción molar es proporcional a la molalidad del soluto, b, por lo que es frecuente escribir esta última ecuación de la forma

$$\Delta T = K_f b \qquad (34)$$

donde K_f es la **constante crioscópica** empírica (Tabla 7.2). Si se conoce la constante crioscópica de un disolvente, el descenso del punto de congelación se puede emplear para calcular la masa molar del soluto según el método conocido como **crioscopia**; no obstante, la técnica tiene un interés poco más que histórico.

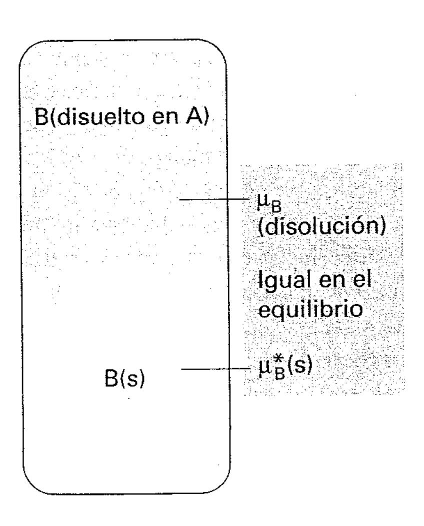
(d) Solubilidad

Aunque no es estrictamente una propiedad coligativa, se puede estimar la solubilidad de un soluto utilizando las mismas técnicas empleadas hasta ahora. Cuando se pone en contacto un soluto sólido con un disolvente, se disuelve hasta que la disolución esté saturada. La saturación es un estado de equilibrio en el que coexisten el soluto no disuelto y el soluto disuelto. Por tanto, en una disolución saturada el potencial químico del soluto sólido puro, $\mu_B^*(s)$, y el potencial químico de B en la disolución, μ_B, son iguales (Fig. 7.21). Puesto que este último es

$$\mu_B = \mu_B^*(l) + RT \ln x_B$$

podemos escribir

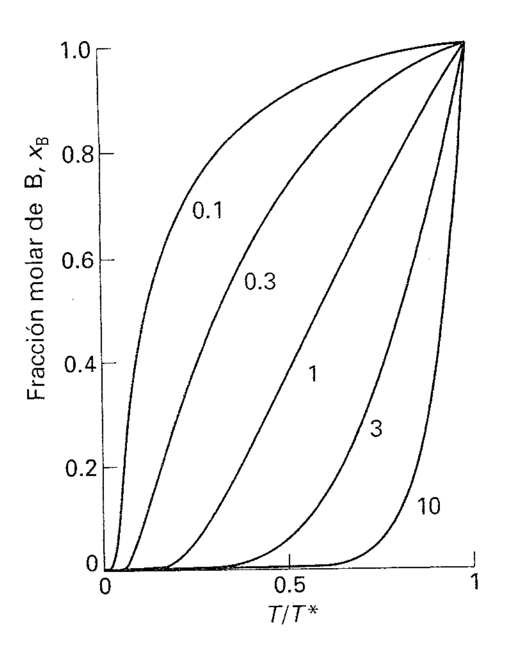
$$\mu_B^*(s) = \mu_B^*(l) + RT \ln x_B \qquad (35)$$



7.21 El equilibrio heterogéneo implicado en el cálculo de la solubilidad es entre el sólido B puro y B en disolución.

Esta expresión es la misma que la ecuación de partida de la última sección, exceptuando que las magnitudes se refieren al soluto B en lugar de al disolvente A.

2 De acuerdo con la regla de Trouton (Sección 4.3a), $\Delta_{vap}H/T^*$ es una constante; por tanto, la Ec. 30 tiene la forma $\Delta T \propto T^*$ y es independiente de $\Delta_{vap}H$.



7.22 Variación de la solubilidad (fracción molar del soluto en una disolución saturada) con la temperatura. (T^* es la temperatura de congelación del soluto). Las diferentes curvas se identifican con el correspondiente valor $\Delta_{fus}H/RT^*$.

El punto de partida es el mismo que antes pero el objetivo es diferente. En este caso queremos hallar la fracción molar de B de la disolución en el equilibrio cuando la temperatura es T. Por tanto, empecemos reordenando la última ecuación según

$$\ln x_B = \frac{\mu_B^*(s) - \mu_B^*(l)}{RT} = -\frac{\Delta_{fus}G}{RT}$$
$$= -\frac{\Delta_{fus}H}{RT} + \frac{\Delta_{fus}S}{R}$$

En el punto de fusión del soluto, T^*, sabemos que $\Delta_{fus}G = 0$ y, por lo tanto, también $\Delta_{fus}G/RT^* = 0$; en consecuencia, se puede añadir este término a la derecha de la igualdad para dar

$$\ln x_B = -\frac{\Delta_{fus}H}{RT} + \frac{\Delta_{fus}S}{R} + \frac{\Delta_{fus}H}{RT^*} - \frac{\Delta_{fus}S}{R}$$
$$= -\frac{\Delta_{fus}H}{RT} + \frac{\Delta_{fus}H}{RT^*}$$

de donde resulta que

$$\ln x_B = -\frac{\Delta_{fus}H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right) \qquad (36)^\circ$$

En la Figura 7.22 se ha representado la Ec. 36. Se observa que la solubilidad de B decrece exponencialmente cuando la temperatura disminuye por debajo de su punto de fusión y que los solutos con bajo punto de fusión y elevada entalpía de fusión presentan solubilidades bajas a temperaturas normales. No obstante, el contenido de la Ec. 36 debe utilizarse con cautela, ya que en su deducción se han utilizado aproximaciones groseras, cuanto menos cuestionables, del calibre de la idealidad de la disolución. La imposibilidad de predecir que los solutos tienen diferentes solubilidades en distintos disolventes, debido a que en la expresión no aparecen las propiedades del disolvente, nos da una idea de su carácter aproximado.

(e) Ósmosis

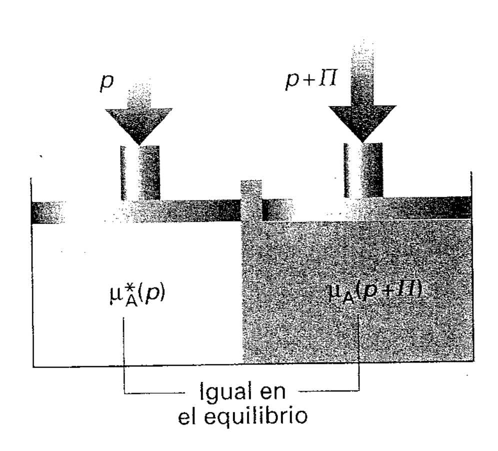
El fenómeno de la **ósmosis** (del término griego "empujar") es el paso espontáneo de un disolvente puro hacia una disolución a través de una **membrana semipermeable** (membrana que es permeable al disolvente pero no al soluto) que los separa (Fig. 7.23). La **presión osmótica**, Π, es la presión que se debe aplicar sobre la disolución para detener el flujo de disolvente. Uno de los ejemplos más importantes de la ósmosis es el transporte de fluidos a través de la membrana celular. Es también la base de la **osmometría**, técnica que permite la determinación de masas molares mediante medidas de presión osmótica. La osmometría se utiliza corrientemente para la determinación de masas molares de macromoléculas

En el sencillo montaje de la Figura 7.24, la presión opuesta surge de la columna de disolución producida por la propia ósmosis. El equilibrio se alcanza cuando la presión hidrostática de la columna de disolución contrarresta la presión osmótica. La complicación que introduce este montaje es la existencia de una variación de concentración de la disolución producida por la entrada de disolvente, lo que hace que su tratamiento sea más complejo que el del montaje de la Figura 7.23, en el que no existe flujo de disolvente y las concentraciones no varían.

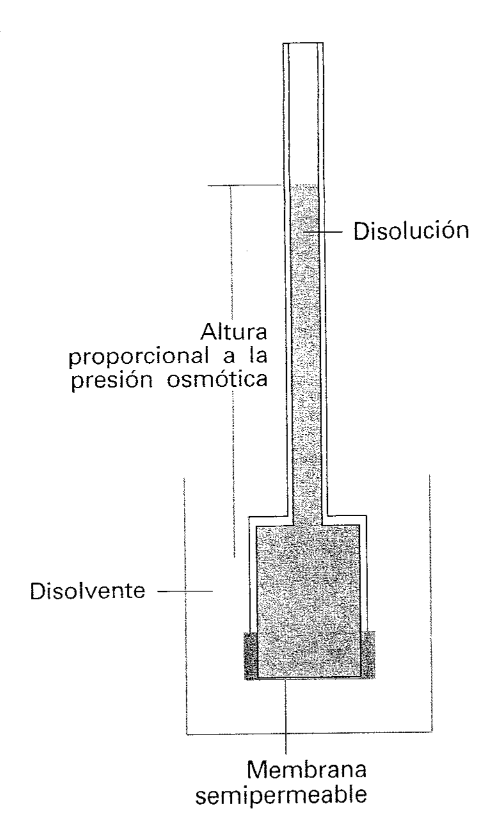
El tratamiento termodinámico de la ósmosis se basa en la constatación de que, en el equilibrio, el potencial químico del disolvente a ambos lados de la membrana debe coincidir. Como se muestra en la *Justificación 7.3*, de esta igualdad se deduce que, para disoluciones diluidas, la presión osmótica viene dada por la **ecuación de van't Hoff**:

$$\Pi = [B]RT \qquad (37)^\circ$$

donde $[B] = n_B/V$ es la concentración molar del soluto.



7.23 El equilibrio implicado en el cálculo de la presión osmótica, Π, es entre el disolvente A puro a la presión p, situado a un lado de una membrana semipermeable, y A como componente de una mezcla situada al otro lado de la membrana, donde la presión es $p + \Pi$.



7.24 En una versión sencilla del experimento de la presión osmótica, A está en el equilibrio a ambos lados de la membrana cuando ha pasado una cantidad suficiente de éste a la disolución para producir una diferencia en la presión hidrostática.

Justificación 7.3

En el lado del disolvente puro el potencial químico del disolvente, que se encuentra a la presión p, es $\mu_A^*(p)$. En el lado de la disolución, el potencial químico es inferior debido a la presencia del soluto, que reduce la fracción molar del disolvente desde 1 hasta x_A. No obstante, el potencial químico de A aumenta debido a que la disolución está sometida a una presión mayor, $p + \Pi$. En el equilibrio, el potencial químico de A es el mismo en ambos compartimentos y podemos escribir

$$\mu_A^*(p) = \mu_A(x_A, p + \Pi)$$

La presencia del soluto se tiene en cuenta de la manera usual:

$$\mu_A(x_A, p + \Pi) = \mu_A^*(p + \Pi) + RT \ln x_A$$

Vimos en la Sección 5.2b (Ec. 5.14) cómo contabilizar el efecto de la presión:

$$\mu_A^*(p + \Pi) = \mu_A^*(p) + \int_p^{p+\Pi} V_m \, dp$$

donde V_m es el volumen molar del disolvente puro A. Combinando estas tres ecuaciones se obtiene

$$-RT \ln x_A = \int_p^{p+\Pi} V_m \, dp$$

Para disoluciones diluidas, se puede reemplazar $\ln x_A$ por $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$. Podemos considerar también que el intervalo de presiones de integración es suficientemente pequeño para que el volumen molar del disolvente se pueda considerar constante. De acuerdo con esto, V_m se puede sacar de la integral, quedando

$$RTx_B = \Pi V_m$$

Si la disolución es diluida, $x_B \approx n_B/n_A$. Además, puesto que $n_A V_m = V$, volumen total del disolvente, la ecuación se simplifica para dar la Ec. 37.

Aprovechando que el valor de la presión osmótica suele ser elevado y es fácil de medir, una de las aplicaciones más utilizadas de la osmometría es la medida de masas molares de macromoléculas (proteínas y polímeros sintéticos). Puesto que estas enormes moléculas se disuelven produciendo disoluciones cuyo comportamiento está muy alejado del ideal, en el cálculo se considera que la ecuación de van't Hoff es sólo el primer término de una serie tipo virial:

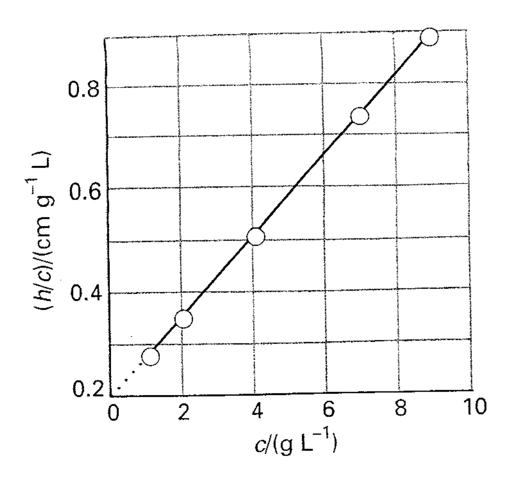
$$\Pi = [B]RT\{1 + B[B] + \cdots\} \tag{38}$$

Los términos adicionales corrigen la no idealidad; la constante empírica B recibe el nombre de **coeficiente del virial osmótico**. La presión osmótica se mide a una serie de concentraciones, c, y se utiliza la representación de Π/c frente a c para determinar la masa molar de B.

Ejemplo 7.5 Uso de la osmometría para determinar la masa molar de una macromolécula

En la siguiente tabla se muestran las presiones osmóticas de disoluciones de cloruro de polivinilo, PVC, en ciclohexanona a 298 K. Las presiones se han tabulado utilizando las alturas de disolución (de densidad $\rho = 0.980$ g cm^{-3}) que equilibran la presión osmótica. Determinar la masa molar del polímero.

$c/(\text{g L}^{-1})$	1.00	2.00	4.00	7.00	9.00
h/cm	0.28	0.71	2.01	5.10	8.00



7.25 Representación correspondiente a la determinación de una masa molar por osmometria. La masa molar se calcula a partir de la intersección a c = 0; en el Capítulo 23 veremos qué información adicional se puede extraer de la pendiente.

Método Utilizamos la Ec. 38 con [B] = c/M, siendo c la concentración de polímero y M su masa molar. La presión osmótica está relacionada con la presión hidrostática mediante $\Pi = \rho g h$ (Ejemplo 1.2) con g = 9.81 m s^{-2}. Sustituyendo estos datos, la Ec. 38 se transforma en

$$\frac{h}{c} = \frac{RT}{\rho g M}\left(1 + \frac{Bc}{M} + \cdots\right) = \frac{RT}{\rho g M} + \left(\frac{RTB}{\rho g M^2}\right)c + \cdots$$

Para hallar M, representar h/c frente a c, que cabe esperar que dé una línea recta cuya intersección a c = 0 es igual a $RT/\rho g M$.

Respuesta Los datos dan los siguientes valores para las cantidades a representar:

$c/(\text{g L}^{-1})$	1.00	2.00	4.00	7.00	9.00
$(h/c)/(\text{cm g}^{-1}\text{ L})$	0.28	0.36	0.503	0.729	0.889

Los puntos se han representado en la Figura 7.25. La intersección se produce en 0.21. Por consiguiente,

$$M = \frac{RT}{\rho g} \times \frac{1}{0.21 \text{ cm g}^{-1}\text{ L}}$$

$$= \frac{(8.3145 \text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})}{(980 \text{ kg m}^{-3}) \times (9.81 \text{ ms}^{-2})} \times \frac{1}{2.1 \times 10^{-3}\text{ m}^4\text{ kg}^{-1}}$$

$$= 1.2 \times 10^2 \text{ kg mol}^{-1}$$

Comentario Las masas molares de las macromoléculas generalmente se dan en daltons (Da), siendo 1 Da = 1 g mol^{-1}. La macromolécula de este ejemplo tiene una masa molar de alrededor de 120 Da.

Autoevaluación 7.6 Estimar el descenso del punto de congelación de la disolución más concentrada de la serie, usando una K_f aproximada de 10 K/(mol kg^{-1}).

[0.8 mK]

Actividades

Veamos ahora cómo se pueden ajustar las expresiones desarrolladas previamente en este capítulo para tener en cuenta las desviaciones del comportamiento ideal. En la Sección 5.4 vimos cómo se introdujo la fugacidad para contabilizar la pérdida de idealidad de los gases utilizando una sistemática que dio como resultado una mínima modificación de la forma de las ecuaciones. Vamos a ver aquí que, introduciendo el concepto de actividad, podemos mantener prácticamente intactas las ecuaciones deducidas en el tratamiento de disoluciones ideales.

7.6 Actividad del disolvente

La forma general del potencial químico de un disolvente real o ideal la da una sencilla modificación de la Ec. 22:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln\left(\frac{p_A}{p_A^*}\right) \tag{39}$$

donde p_A^* es la presión de vapor de A puro y p_A es la presión de vapor de A cuando es un componente de una disolución. Para una disolución ideal, el disolvente cumple la ley de Raoult a todas las concentraciones y se puede escribir

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A \tag{40}$$

El estado estándar del disolvente es el líquido puro (a 1 bar) y se obtiene cuando $x_A = 1$. Se puede mantener la forma de la última ecuación cuando la disolución no cumple la ley de Raoult escribiendo

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A \qquad [41]$$

La magnitud a_A, que es la **actividad** de A, es una especie de fracción molar "efectiva", de la misma manera que la fugacidad es una presión efectiva.

Puesto que la Ec. 39 es correcta tanto para disoluciones reales como para ideales (la única aproximación introducida es la utilización de presiones en lugar de fugacidades), comparándola con la Ec. 41 podemos concluir que

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*} \qquad (42)$$

Podemos ver que no hay nada misterioso relacionado con la actividad del disolvente: se puede determinar experimentalmente de una forma sencilla midiendo la presión de vapor y utilizando la Ec. 42.

Ilustración

La presión de vapor de 0.500 M KNO_3 (aq) a 100°C es 749.7 Torr, por lo que la actividad del agua en la disolución a esta temperatura es

$$a_A = \frac{749.7 \text{ Torr}}{760.0 \text{ Torr}} = 0.9864$$

Puesto que todos los disolventes cumplen la ley de Raoult ($p_A/p_A^* = x_A$) tanto mejor cuanto más cercana a cero es la concentración de soluto, la actividad del disolvente tiende a la fracción molar cuando $x_A \to 1$:

$$a_A \to x_A \text{ cuando } x_A \to 1 \qquad (43)$$

Como en el caso de los gases reales, una manera útil de expresar esta convergencia es introduciendo el **coeficiente de actividad**, γ, que por definición es:

$$a_A = \gamma_A x_A \qquad \gamma_A \to 1 \text{ cuando } x_A \to 1 \qquad [44]$$

a cualquier temperatura y presión. El potencial químico del disolvente resulta, entonces

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A \qquad (45)$$

El estado estándar del disolvente, el disolvente líquido puro a 1 bar, se fija en $x_A = 1$.

7.7 Actividad del soluto

La dificultad que existe para definir los coeficientes de actividad y los estados estándar de los solutos es que su comportamiento se aproxima al ideal-diluido (ley de Henry) cuando $x_B \to 0$, no cuando $x_B \to 1$ (correspondiente al soluto puro). Veremos primero cómo se establecen las definiciones para un soluto que cumple exactamente la ley de Henry para, posteriormente, ver cómo se consideran las desviaciones.

(a) Disoluciones ideales-diluidas

Un soluto B que cumple la ley de Henry tiene una presión de vapor dada por $p_B = K_B x_B$, donde K_B es una constante empírica. En este caso, el potencial químico de B es:

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \left(\frac{p_B}{p_B^*}\right) = \mu_B^* + RT \ln \left(\frac{K_B}{p_B^*}\right) + RT \ln x_B$$

Tanto K_B como p_B^* son características del soluto, de forma que el segundo término se puede combinar con el primero para dar un nuevo potencial químico estándar, denominado $\mu^\dagger$:

$$\mu_B^\dagger = \mu_B^* + RT \ln\left(\frac{K_B}{p_B^*}\right) \qquad [46]$$

De ahí resulta que

$$\mu_B = \mu_B^\dagger + RT \ln x_B \qquad (47)°$$

(b) Solutos reales

Consideremos ahora que existen desviaciones del comportamiento ideal-diluido de la ley de Henry. Para el soluto, en la Ec. 47 se sustituye x_B por a_B, obteniendo

$$\mu_B = \mu_B^\dagger + RT \ln a_B \qquad [48]$$

El estado estándar no se modifica en este último paso, de manera que todas las desviaciones de la idealidad quedan recogidas por la actividad a_B. Se puede obtener el valor de la actividad a cualquier concentración de la misma manera que se hizo con el disolvente, utilizando la siguiente expresión en lugar de la Ec. 42

$$a_B = \frac{p_B}{K_B} \qquad (49)$$

Como para el disolvente, resulta práctico introducir un coeficiente de actividad según

$$a_B = \gamma_B x_B \qquad [50]$$

Ahora todas las desviaciones respecto a la idealidad están recogidas en el coeficiente de actividad γ_B. Teniendo en cuenta que el soluto cumple la ley de Henry cuando su concentración tiende a cero, resulta que

$$a_B \rightarrow x_B \text{ y } \gamma_B \rightarrow 1 \text{ cuando } x_B \rightarrow 0 \qquad (51)$$

a cualquier temperatura y presión. Las desviaciones de la idealidad del soluto desaparecen cuando la concentración tiende a cero.

Ejemplo 7.6 Medida de la actividad

Utilizar el Ejemplo 7.3 para calcular la actividad y el coeficiente de actividad del cloroformo en acetona a 25°C, tratándolo primero como el disolvente y después como el soluto.

Método Para la actividad del cloroformo como disolvente (actividad de la ley de Raoult), tomar $a = p/p^*$ y $\gamma = a/x$. Para su actividad como soluto (actividad de la ley de Henry), tomar $a = p/K$ y $\gamma = a/x$.

Respuesta Teniendo en cuenta que $p^* = 293$ Torr y $K = 165$ Torr, podemos construir la siguiente tabla (siendo x la fracción molar del cloroformo):

a	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00

A partir de la ley de Raoult (el cloroformo actúa de disolvente):

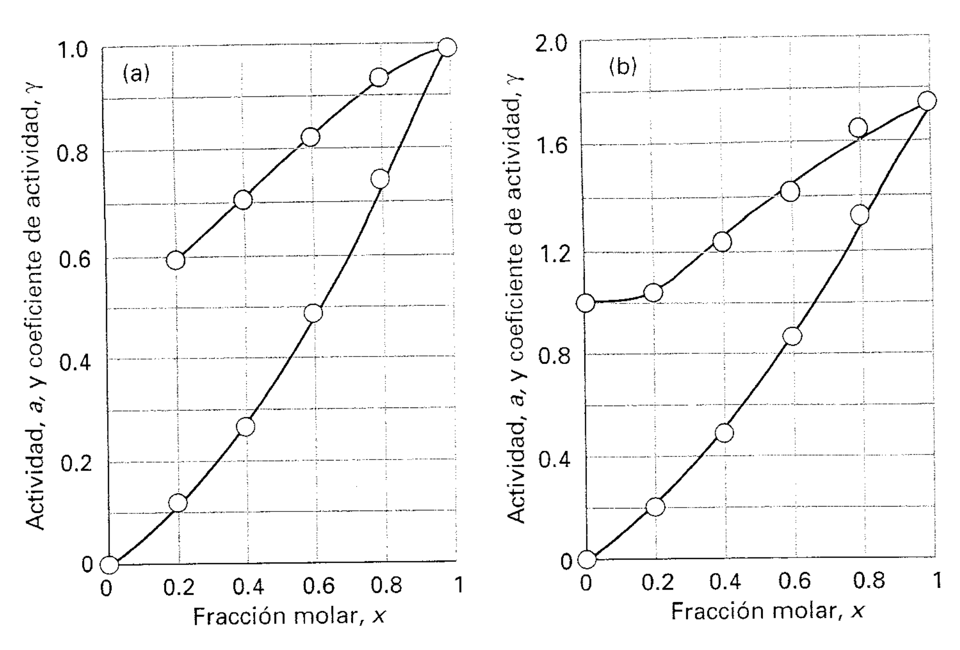
a	0	0.12	0.28	0.49	0.75	1.00
γ		0.60	0.70	0.82	0.94	1.00

A partir de la ley de Henry (el cloroformo actúa de soluto):

a	0	0.21	0.50	0.86	1.33	1.78
γ	1	1.05	1.25	1.43	1.66	1.78

Estos valores se han representado en la Figura 7.26.

Comentario Obsérvese que $\gamma \rightarrow 1$ cuando $x \rightarrow 1$ en la región Raoult y que $\gamma \rightarrow 1$ cuando $x \rightarrow 0$ en la región Henry.



7.26 Variación de la actividad y del coeficiente de actividad del cloroformo (triclorometano) y de la acetona (propanona) con la composición según (a) la ley de Raoult y (b) la ley de Henry.

Autoevaluación 7.7 Calcular las actividades y los coeficientes de actividad de la acetona en los dos supuestos.

(c) Actividades en función de molalidades

Muchas veces la composición de mezclas se expresa en molalidades, b, en lugar de en fracciones molares. Es conveniente introducir en este punto otra definición de actividad, que se deriva de una forma lógica de la que se ha utilizado hasta aquí. En primer lugar, anotemos que en disoluciones diluidas la cantidad de soluto es mucho menor que la de disolvente ($n_B \ll n_A$), por lo que considerar $x_B \approx n_B / n_A$ resulta una aproximación aceptable. Puesto que n_B es proporcional a la molalidad b_B, se puede escribir $x_B = \kappa b_B / b^{\ominus}$, donde $b^{\ominus} = 1$ mol kg^{-1} y κ es una constante adimensional. Para una disolución ideal-diluida resulta

$$\mu_B = \mu_B^{\dagger} + RT \ln \kappa + RT \ln \left(\frac{b_B}{b^{\ominus}}\right) \tag{52}$$

Como antes, se puede simplificar la notación si se acepta el criterio de interpretar b como una molalidad relativa (es decir, se sustituye $b/b^{\ominus}$ por b; en la práctica utilizando un valor númerico de b en moles por kilogramo), convenio que se identifica utilizando $\{\cdots\}$ para el número de la ecuación. Así, la Ec. 52 se puede escribir

$$\mu_B = \mu_B^{\dagger} + RT \ln \kappa + RT \ln b_B \qquad \{53\}$$

Interesa definir un nuevo potencial químico estándar, $\mu^{\ominus}$, agrupando los dos primeros términos de la derecha, con lo que se obtiene

$$\mu_B = \mu_B^{\ominus} + RT \ln b_B \qquad \{54\}$$

De acuerdo con esta definición, el potencial químico del soluto presenta su valor estándar $\mu^{\ominus}$ cuando la molalidad de B es igual a $b^{\ominus}$ (esto es, a 1 mol kg^{-1}). Nótese que cuando $b_B \rightarrow 0$, $\mu_B \rightarrow -\infty$; es decir, cuanto más diluida es la disolución más estabilizado está el soluto. La consecuencia práctica de este resultado es la enorme dificultad que presenta la extracción de las últimas trazas de soluto de una disolución.

Tabla 7.3 Estados estándar

Componente	Bases	Estado estándar	Potencial químico	Límites
Disolvente**	Raoult	Disolvente puro	$\mu = \mu^* + RT \ln a$ $a = p/p^*$ y $a = \gamma x$	$\gamma \to 1$ cuando $x \to 1$ (disolvente puro)
Soluto	Henry	(1) Estado hipotético del soluto puro	$\mu = \mu^\dagger + RT \ln a$ $a = p/K$ y $a = \gamma x$	$\gamma \to 1$ cuando $x \to 0$
		(2) Estado hipotético del soluto de molalidad $b^\ominus$	$\mu = \mu^\ominus + RT \ln a$ $a = \gamma b / b^\ominus$	$\gamma \to 1$ cuando $b \to 0$

** Esta entrada asigna el valor 1 a la actividad de un sólido o de un líquido puro. En ambos casos a 1 bar.

Ahora, como antes, las desviaciones de la idealidad se recogen introduciendo una actividad adimensional, a_B, y un coeficiente de actividad, γ_B, según

$$a_B = \gamma_B \frac{b_B}{b^\ominus} \text{ donde } \gamma_B \to 1 \text{ cuando } b_B \to 0 \qquad [55]$$

a cualquier temperatura y presión. El estado estándar permanece invariable en este último paso y todas las desviaciones de la idealidad se incluyen en el coeficiente de actividad γ_B. Así, la expresión para el potencial químico de un soluto real a cualquier molalidad será:

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln a \qquad (56)$$

Es importante que seamos conscientes de las distintas definiciones de los estados estándar y de las actividades que recogemos en la Tabla 7.3. Trabajaremos con ellas en los siguientes capítulos, donde veremos que utilizarlas es más fácil que definirlas.

Ideas clave

Descripción termodinámica de las mezclas

7.1 Magnitudes molares parciales

- ☐ volumen molar parcial (1)
- ☐ volumen total de una mezcla (3)
- ☐ energía de Gibbs molar parcial y definición de potencial químico (4)
- ☐ energía de Gibbs total de una mezcla (5)
- ☐ ecuación fundamental de la termodinámica química (6)
- ☐ el potencial químico en función de U (9), H (10a) y A (10b)
- ☐ ecuación de Gibbs-Duhem (12)

7.2 Termodinámica de mezcla

- ☐ energía de Gibbs de mezcla de dos gases ideales ($\Delta_{mezcla}G$, 17)
- ☐ entropía de mezcla de dos gases ideales ($\Delta_{mezcla}S$, 18)
- ☐ entalpía de mezcla ($\Delta_{mezcla}H$, 19)

7.3 Potenciales químicos de líquidos

- ☐ ley de Raoult (23)
- ☐ disolución ideal
- ☐ potencial químico de un componente de una disolución ideal (24)
- ☐ ley de Henry (25)
- ☐ disolución ideal-diluida
- ☐ ley de Henry y solubilidad de gases

Propiedades de las disoluciones

7.4 Mezclas líquidas

- ☐ energía de Gibbs de mezcla de dos líquidos para dar una disolución ideal (26) y entropía de mezcla (27)
- ☐ líquidos parcialmente miscibles
- ☐ función de exceso (X^E, 28)
- ☐ disolución regular

7.5 Propiedades coligativas

- ☐ propiedad coligativa
- ☐ el origen de las propiedades coligativas: disminución del potencial químico del disolvente
- ☐ el ascenso del punto de ebullición (ascenso ebulloscópico) (30)
- ☐ constante ebulloscópica (31)
- ☐ descenso del punto de congelación (descenso crioscópico) (33)
- ☐ constante crioscópica (34)
- ☐ crioscopia
- ☐ solubilidad ideal (36)
- ☐ ósmosis
- ☐ membrana semipermeable
- ☐ presión osmótica
- ☐ osmometría
- ☐ ecuación de van't Hoff de la presión osmótica (37)

Actividades

- ☐ coeficiente del virial osmótico

7.6 Actividad del disolvente

- ☐ actividad del disolvente y potencial químico (41)
- ☐ determinación de la actividad a partir de la presión de vapor (42)
- ☐ la ley de Raoult base de la actividad y del coeficiente de actividad (44)

7.7 Actividad del soluto

- ☐ potencial químico de un soluto en una disolución ideal-diluida (47)
- ☐ actividad de un soluto (49) y la ley de Henry bases del coeficiente de actividad (50)
- ☐ potencial químico de un soluto en función de su molalidad (54) y la correspondiente actividad (55)

Lecturas adicionales

Artículos de interés general

E.F. Meyer, Thermodynamics of "mixing" of ideal gases: a persistent pitfall. *J. Chem. Educ.* **64**, 676 (1987).

M.J. Clugston, A mathematical verification of the second law of thermodynamics from the entropy of mixing. *J. Chem. Educ.* **67**, 203 (1990).

J.J. Carroll, Henry's law: a historical view. *J. Chem. Educ.* **70**, 91 (1993).

M.E. Cardinali y C. Giomini, Boiling temperature vs. composition: an almost-exact explicit equation for a binary mixture following Raoult's law. *J. Chem. Educ.* **66**, 549 (1989).

H.F. Franzen, The freezing point depression law in physical chemistry. *J. Chem. Educ.* **65**, 1077 (1988).

R.L Scott, Models for phase equilibria in fluid mixtures. *Acc. Chem. Res.* **20**, 97 (1987).

A. Vincent, Osmotic pressure and the effect of gravity on solutions. *J. Chem. Educ.* **73**, 998 (1996).

S.F. Ackley, Sea ice. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **17**, 81. VCH, New York (1996).

B. Freeman, Osmosis. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **13**, 59. VCH, New York (1995).

Textos y fuentes de datos e información

S.I. Sandler, *Chemical and engineering thermodynamics.* Wiley, New York (1989).

J.S. Rowlinson y F.L. Swinton, *Liquids and liquid mixtures.* Butterworth, London (1982).

J.N. Murrell y D.D. Jenkins, *Properties of liquids and solutions.* Wiley-Interscience, New York (1994).

M.R.J. Dack (ed.), *Techniques in chemistry. VIII. Solutions and solubilities.* Wiley, New York (1975).

J.R. Overton, Determination of osmotic pressure. En *Techniques of chemistry* (ed. A. Weissberger y B.W. Rossiter), **5**, 309. Wiley, New York (1971).

W.J. Mader y L.T. Brady, Determination of solubility. En *Techniques of chemistry* (ed. A. Weissberger y B.W. Rossiter), **5**, 257. Wiley, New York (1971).

M.R.J. Dack, Solutions and solubilities. En *Techniques of chemistry* (ed. A. Weissberger y B.W. Rossiter), **8**, Wiley, New York (1971).

Ejercicios

7.1 (a) Los volúmenes molares parciales de la acetona (propanona) y el cloroformo (triclorometano) en una mezcla en la que la fracción molar de $CHCl_3$ es 0.4693 son 74.166 $cm^3\ mol^{-1}$ y 80.235 $cm^3\ mol^{-1}$, respectivamente. ¿Cuál es el volumen de 1.000 kg de disolución?

7.1 (b) Los volúmenes molares parciales de dos líquidos A y B en una mezcla en la que la fracción molar de A es 0.3713 son 188.2 $cm^3\ mol^{-1}$ y 176.14 $cm^3\ mol^{-1}$, respectivamente. Las masas molares de A y B son 241.1 g mol^{-1} y 198.2 g mol^{-1}. ¿Cuál es el volumen de 1.000 kg de disolución?

7.2 (a) A 25°C la densidad de una disolución de etanol-agua al 50 % en peso es 0.914 g cm^{-3}. Sabiendo que el volumen molar parcial del agua en la disolución es 17.4 $cm^3\ mol^{-1}$, calcular el volumen molar parcial del etanol.

7.2 (b) A 20°C la densidad de una disolución de etanol-agua al 20 % en peso es 968.7 kg m^{-3}. Sabiendo que el volumen molar parcial del etanol en la disolución es 52.2 $cm^3\ mol^{-1}$, calcular el volumen molar parcial del agua.

7.3 (a) A 300 K, las presiones de vapor parciales del HCl (es decir, la presión parcial del vapor de HCl) en $GeCl_4$ líquido son las siguientes:

x_{HCl}	0.005	0.012	0.019
p_{HCl}/kPa	32.0	76.9	121.8

Demostrar que la disolución cumple la ley de Henry en este intervalo de fracciones molares y calcular la constante de la ley de Henry a 300 K.

7.3 (b) A 310 K, las presiones de vapor parciales de una sustancia B disuelta en un líquido A son las siguientes:

x_B	0.010	0.015	0.020
p_B/kPa	82.0	122.0	166.1

Demostrar que la disolución cumple la ley de Henry en este intervalo de fracciones molares y calcular la constante de la ley de Henry a 310 K.

7.4 (a) Predecir la presión parcial del vapor de HCl en contacto con una disolución en tetracloruro de germanio líquido de molalidad 0.10 mol kg^{-1}. Tomar los datos del Ejercicio 7.3a.

7.4 (b) Predecir la presión parcial del vapor de un componente B en contacto con una disolución en A de molalidad 0.25 mol kg^{-1}. Tomar los datos del Ejercicio 7.3b. La masa molar de A es 74.1 g mol^{-1}.

7.5 (a) Calcular las constantes crioscópica y ebulloscópica del tetraclorometano.

7.5 (b) Calcular las constantes crioscópica y ebulloscópica del naftaleno.

7.6 (a) La presión de vapor del benceno a 60.6°C es 400 Torr, pero desciende a 386 Torr cuando se disuelven 19.0 g de un compuesto orgánico

no volátil en 500 g de benceno. Calcular la masa molar del compuesto orgánico.

7.6 (b) La presión de vapor del 2-propanol a 33.8°C es 50.00 kPa, pero desciende a 49.62 kPa cuando se disuelven 8.69 g de un compuesto orgánico no volátil en 250 g de 2-propanol. Calcular la masa molar del compuesto.

7.7 (a) La adición de 100 g de un compuesto a 750 g de CCl_4 disminuye 10.5 K el punto de congelación del disolvente. Calcular la masa molar del compuesto.

7.7 (b) La adición de 5.00 g de un compuesto a 250 g de naftaleno disminuye 0.780 K el punto de congelación del disolvente. Calcular la masa molar del compuesto.

7.8 (a) La presión osmótica de una disolución acuosa a 300 K es 120 kPa. Calcular el punto de congelación de la disolución.

7.8 (b) La presión osmótica de la disolución de un compuesto en metilbenceno a 288 K es 99.0 kPa. Calcular el punto de congelación de la disolución.

7.9 (a) Disponemos de un recipiente de 5.0 L dividido en dos compartimentos de igual tamaño. El compartimento de la izquierda contiene nitrógeno a 1.0 atm y 25°C; el de la derecha contiene hidrógeno a la misma temperatura y presión. Calcular la entropía y la energía de Gibbs de mezcla cuando se suprime la partición. Suponer que ambos gases son ideales.

7.9 (b) Disponemos de un recipiente de 250 mL dividido en dos compartimentos de igual tamaño. El compartimento de la izquierda contiene argón a 100 kPa y 0°C; el de la derecha contiene neón a la misma temperatura y presión. Calcular la entropía y la energía de Gibbs de mezcla cuando se suprime la partición. Suponer que los gases son ideales.

7.10 (a) El aire es una mezcla cuya composición se da en la Autoevaluación 1.5. Calcular la entropía de mezcla cuando se prepara a partir de los gases puros (e ideales).

7.10 (b) Calcular la energía de Gibbs, la entropía y la entalpía de mezcla cuando se mezcla 1.00 mol de C_6H_{14} (hexano) con 1.00 mol de C_7H_{16} (heptano) a 298 K; tratar la disolución como ideal.

7.11 (a) ¿Qué cantidades de hexano y heptano deberán mezclarse (a) en fracción molar, (b) en peso para alcanzar la máxima entropía de mezcla?

7.11 (b) ¿Qué cantidades de benceno y etilbenceno deberán mezclarse (a) en fracción molar, (b) en peso para alcanzar la mayor entropía de mezcla?

7.12 (a) Utilizar la ley de Henry y los datos de la Tabla 7.1 para calcular la solubilidad (en molalidad) del CO_2 en agua a 25°C cuando su presión parcial es (a) 0.10 atm y (b) 1.00 atm.

7.12 (b) Las fracciones molares de N_2 y O_2 en el aire al nivel del mar son aproximadamente 0.78 y 0.21. Calcular las molalidades de la disolución que se forma en un recipiente abierto con agua a 25°C.

7.13 (a) Se dispone de una planta de agua carbónica de uso casero que opera proporcionándole dióxido de carbono a 5.0 atm. Estimar la concentración molar de la soda que produce.

7.13 (b) Después de algunas semanas de uso, la presión en la planta de agua carbónica mencionada en el ejercicio anterior ha descendido a 2.0 atm. Estimar la concentración molar de la soda que produce en estas condiciones.

7.14 (a) Calcular el punto de congelación de un vaso de agua de 250 cm^3 de volumen azucarada con 7.5 g de sacarosa.

7.14 (b) Calcular el punto de congelación de un vaso de agua de 200 cm^3 de volumen en el que se han disuelto 10 g de glucosa.

7.15 (a) La entalpía de fusión del antraceno es 28.8 kJ mol^{-1} y su punto de fusión es 217°C. Calcular su solubilidad ideal en benceno a 25°C.

7.15 (b) Predecir la solubilidad ideal de plomo en bismuto a 280°C sabiendo que su punto de fusión es 327°C y su entalpía de fusión es 5.2 kJ mol^{-1}.

7.16 (a) Se ha medido la presión osmótica de disoluciones de poliestireno en tolueno a 25°C, y los resultados se dan en la siguiente tabla expresados como altura de disolvente de densidad 1.004 g cm^{-3}:

$c/(g\ L^{-1})$	2.042	6.613	9.521	12.602
h/cm	0.592	1.910	2.750	3.600

Calcular la masa molar del polímero.

7.16 (b) Se ha determinado la masa molar de una enzima disolviéndola en agua, midiendo su presión osmótica a 20°C y extrapolando los datos a concentración cero. Se han obtenido los siguientes valores:

$c/(mg\ cm^{-3})$	3.221	4.618	5.113	6.722
h/cm	5.746	8.238	9.119	11.990

Calcular la masa molar de la enzima.

7.17 (a) Las sustancias A y B son ambas líquidos volátiles con $p_A^* = 300$ Torr, $p_B^* = 250$ Torr y $K_B = 9.00$ Torr (concentración expresada en fracciones molares). Cuando $x_A = 0.9$, $b_B = 2.22$ mol kg^{-1}, $p_A = 250$ Torr y $p_B = 25$ Torr. Calcular las actividades y los coeficientes de actividad de A y B. Usar la fracción molar, la referencia de la ley de Raoult para A y las referencias de la ley de Henry (en fracciones molares y molalidades) para B.

7.17 (b) Sabiendo que $p^*(H_2O) = 0.02308$ atm y que $p(H_2O) = 0.02239$ atm en una disolución en la que se han disuelto 0.122 kg de un soluto no volátil (M=241 g mol^{-1}) en 0.920 kg de agua a 293 K, calcular la actividad y el coeficiente de actividad del agua en la disolución.

7.18 (a) Una disolución diluida de bromo en tetracloruro de carbono se comporta como una disolución ideal-diluida. La presión de vapor del CCl_4 puro es 33.85 Torr a 298 K. La constante de la ley de Henry cuando la concentración de Br_2 se expresa en fracciones molares es 122.36 Torr. Calcular la presión de vapor de cada componente, la presión total y la composición de la fase vapor cuando la fracción molar del Br_2 es 0.050, suponiendo que a esta concentración se cumplen las condiciones de disolución ideal-diluida.

7.18 (b) Benceno y tolueno forman disoluciones prácticamente ideales. El punto de ebullición del benceno puro es 80.1°C. Calcular el potencial químico del benceno relativo al del benceno puro en su punto de ebullición cuando $x_{benceno} = 0.30$. Si el coeficiente de actividad del benceno en esta disolución fuera realmente 0.93 en lugar de 1.00, ¿cuál sería su presión de vapor?

7.19 (a) Midiendo el equilibrio entre las fases líquida y vapor de una disolución de acetona (A) y metanol (M) a 57.2°C y 1 atm, se ha hallado que $x_A = 0.400$ cuando $y_A = 0.516$. Calcular las actividades y coeficientes de actividad de ambos componentes en esta disolución utilizando como referencia la ley de Raoult. Las presiones de vapor de los componentes puros a esta temperatura son $p_A^* = 786$ Torr y $p_M^* = 551$ Torr (x_A es la fracción molar y y_A es la fracción molar en el vapor).

7.19 (b) Midiendo el equilibrio entre las fases líquida y vapor de una disolución a 30°C y 1.00 atm, se ha hallado que $x_A = 0.220$ cuando $y_A = 0.314$. Calcular las actividades y coeficientes de actividad de ambos componentes en esta disolución utilizando como referencia la ley de Raoult. Las presiones de vapor de los componentes puros a esta temperatura son $p_A^* = 73.0$ kPa y $p_B^* = 92.1$ kPa (x_A es la fracción molar y y_A es la fracción molar en el vapor).

Problemas

Problemas numéricos

7.1 La siguiente tabla recoge valores de la fracción molar del metilbenceno (A) en las mezclas líquida y gas con butanona en equilibrio a 303.15 K y a la presión total p. y Calcular las presiones parciales de los dos componentes considerando que el vapor es ideal. Representarlas frente a sus respectivas fracciones molares en la mezcla líquida y hallar las constantes de la ley de Henry para los dos componentes.

x_A	0	0.0898	0.2476	0.3577	0.5194	0.6036	0.7188
y_A	0	0.0410	0.1154	0.1762	0.2772	0.3393	0.4450
p/kPa	36.066	34.121	30.900	28.626	25.239	23.402	20.6984
x_A	0.8019	0.9105	1				
y_A	0.5435	0.7284	1				
p/kPa	18.592	15.496	12.295				

7.2 Se ha medido el volumen de una disolución acuosa de NaCl a 25°C a una serie de molalidades, b, y se ha visto que se ajusta a la expresión

$$V/\text{cm}^3 = 1003 + 16.62b + 1.77b^{3/2} + 0.12b^2$$

donde V es el volumen de una disolución formada a partir de 1.000 kg de agua y b debe interpretarse como $b/b^\ominus$. Calcular el volumen molar parcial de los componentes de una disolución de molalidad 0.100 mol kg^{-1}.

7.3 A 18°C el volumen total de una disolución de $MgSO_4$ en 1.000 kg de agua se ajusta a la expresión

$$V/\text{cm}^3 = 1001.21 + 34.69(b - 0.070)^2$$

donde b debe interpretarse como $b/b^\ominus$. Calcular los volúmenes molares parciales de la sal y del disolvente en una disolución con una molalidad 0.050 mol kg^{-1}.

7.4 Se han medido las densidades de disoluciones acuosas de sulfato de cobre (II) a 20°C que se presentan en la siguiente tabla. Determinar y representar el volumen molar parcial del $CuSO_4$ en la serie medida.

m ($CuSO_4$)/g	5	10	15	20
ρ/(g cm^{-3})	1.051	1.107	1.167	1.230

Donde m($CuSO_4$) es la masa de $CuSO_4$ disuelta en 100 g de disolución.

7.5 ¿Qué cantidades de etanol y agua deben mezclarse para obtener 100 cm^3 de una mezcla del 50 % en peso de etanol? ¿Qué variación de volumen se producirá al añadir 1.00 cm^3 de etanol a la mezcla? (Utilizar los datos de la Fig. 7.1.)

7.6 La tabla que se presenta a continuación recoge una lista de presiones de vapor de yodoetano (I) y acetato de etilo (A) a 50°C. Hallar los coeficientes de actividad de ambos componentes usando como referencia (a) la ley de Raoult, (b) la ley de Henry tomando I como soluto.

x_I	0	0.0579	0.1095	0.1918	0.2353	
p_I/Torr	0	20.0	52.7	87.7	105.4	
p_A/Torr	280.4	266.1	252.3	231.4	220.8	
x_I	0.3718	0.5478	0.6349	0.8253	0.9093	1.0000
p_I/Torr	155.4	213.3	239.1	296.9	322.5	353.4
p_A/Torr	187.9	144.2	122.9	66.6	38.2	0

7.7 Se ha comprobado que la energía de Gibbs de exceso de disoluciones de metilciclohexano (MCH) y tetrahidrofurano (THF) a 303.15 K se ajusta a la expresión

$$G^E = RTx(1 - x)\{0.4857 - 0.1077(2x - 1) + 0.0191(2x - 1)^2\}$$

donde x es la fracción molar de metilciclohexano. Calcular la energía de Gibbs de mezcla generada cuando se mezclan 1.00 mol de MCH y 3.00 moles de THF.

Problemas teóricos

7.8 La energía de Gibbs de exceso de cierta mezcla binaria es igual a $gRTx(1 - x)$, siendo g una constante y x la fracción molar del soluto. Hallar una expresión para el potencial químico de A en la mezcla y plantear su dependencia con la composición.

7.9 Utilizar la ecuación de Gibbs-Duhem para deducir la ecuación de Gibbs-Duhem-Margules

$$\left(\frac{\partial \ln f_A}{\partial \ln x_A}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial \ln f_B}{\partial \ln x_B}\right)_{p,T}$$

donde f es la fugacidad. Utilizar la relación para demostrar que si se reemplazan las fugacidades por presiones, cuando se cumple la ley de Raoult para un componente se debe cumplir también para el otro.

7.10 Utilizar la ecuación de Gibbs-Duhem para demostrar que se puede obtener el volumen molar parcial (o cualquier propiedad molar parcial) de un componente B si se conoce el volumen molar parcial (u otra pro-

piedad) de A a todas las composiciones hasta la de interés. Demostrarlo comprobando que

$$V_B = V_B^* + \int_{V_A^*}^{V_A} \frac{x_A}{1 - x_A} dV_A$$

7.11 Utilizar la ecuación de Gibbs-Helmoltz para hallar una expresión para d ln x_A en función de dT. Integrar d ln x_A desde $x_A = 0$ hasta el valor problema e integrar el término de la derecha desde la temperatura de transición del líquido A en estado puro hasta el valor de la disolución. Mostrar que, si la entalpía de transición es constante, se obtienen las Ecs. 30 y 33.

7.12 El "coeficiente osmótico", ϕ, se define como $\phi = -(x_A/x_B) \ln a_A$. Escribiendo $r = x_B/x_A$ y utilizando la ecuación de Gibbs-Duhem, demostrar que se puede calcular la actividad de B a partir de las actividades de A, en un intervalo de composición dado, empleando la fórmula

$$\ln\left(\frac{a_B}{r}\right) = \phi - \phi(0) + \int_0^r \left(\frac{\phi - 1}{r}\right) dr$$

7.13 Demostrar que la presión osmótica de una disolución real viene dada por

$$\Pi V = -RT \ln a_A$$

Posteriormente demostrar que, si la concentración de la disolución es baja, la anterior expresión se transforma en

$$\Pi V = \phi RT [B]$$

y, por tanto, que el coeficiente osmótico, ϕ (que se ha definido en el Problema 7.12), se puede determinar por osmometría.

Problemas adicionales propuestos por Carmen Giunta y Charles Trapp

7.14 Aminabhavi *et al.* han estudiado mezclas de ciclohexano con varios alcanos de cadena larga [T.M. Aminabhavi, V.B. Patil, M.I. Aralaguppi, J.D. Ortego y K.C. Hamsen, *J. Chem. Eng. Data* **41**, 526 (1996)]. Las siguientes medidas de la densidad de una mezcla de ciclohexano y pentadecano en función de la fracción molar de ciclohexano (x_c) a 298.15 K son alguno de sus datos.

x_c	0.6965	0.7988	0.9004
ρ / (g cm^{-3})	0.7661	0.7674	0.7697

Calcular el volumen molar parcial de cada componente en una mezcla de fracción molar de ciclohexano 0.7988.

7.15 Comelli y Francesconi han estudiado mezclas de ácido propiónico con diferentes líquidos orgánicos a 313.15 K [F. Comelli y R. Francesconi, *J. Chem. Eng. Data*, **41**, 101 (1996)]. Indican que el volumen de exceso de mezcla de ácido propiónoco con oxano se ajusta a $V^E = x_1x_2\{a_0 + a_1(x_1 - x_2)\}$, donde x_1 es la fracción molar de ácido propiónico, x_2 la de oxano, $a_0 = -2.4697$ cm^3 mol^{-1} y $a_1 = 0.0608$ cm^3 mol^{-1}. La densidad del ácido propiónico a esta temperatura es 0.97174 g cm^{-3}; la del oxano es 0.86398 g cm^{-3}. (a) Deducir una expresión para el volumen molar parcial de cada componente a esta temperatura. (b) Calcular el volumen molar parcial de cada componente en una mezcla equimolar.

7.16 Francesconi *et al.* han estudiado el equilibrio líquido-vapor del triclorometano y del 1,2-epoxibutano a varias temperaturas [R. Francesconi, B. Lunelli y F. Comelli, *J. Chem. Eng. Data* **41**, 310 (1996)]. Las siguientes medidas de fracciones molares de triclorometano en la fase líquida (x_T) y en la fase vapor (y_T) en función de la presión a 298.15 K son alguno de sus datos.

p/kPa	23.40	21.75	20.25	18.75	18.15	20.25	22.50	26.30
x	0	0.129	0.228	0.353	0.511	0.700	0.810	1
y	0	0.065	0.145	0.285	0.535	0.805	0.915	1

Calcular los coeficientes de actividad de ambos componentes tomando la ley de Raoult como referencia.

7.17 Chen y Lee han estudiado el equilibrio líquido-vapor del ciclohexanol con diferentes gases a presiones elevadas [J.-T. Chen y M.J. Lee, *J. Chem. Eng. Data* **41**, 339 (1996)]. Las siguientes medidas de fracciones molares de ciclohexanol en la fase vapor (y_{cic}) y en la fase líquida (x_{cic}) en función de la presión a 393.15 K son alguno de sus datos.

p/bar	10.0	20.0	30.0	40.0	60.0	80.0
y_{cic}	0.0267	0.0149	0.0112	0.009 47	0.008 35	0.009 21
x_{cic}	0.9741	0.9464	0.9204	0.892	0.836	0.773

Determinar la constante de la ley de Henry del CO_2 en ciclohexanol y calcular el coeficiente de actividad del CO_2.

7.18 La Ec. 36 muestra que la solubilidad es una función exponencial de la temperatura. Los datos incluidos en la siguiente tabla expresan la solubilidad, S, del acetato de calcio en agua en función de la temperatura.

θ / °C	0	20	40	60	80
S / (mol L^{-1})	36.4	34.9	33.7	32.7	31.7

Determinar hasta qué punto se ajustan los datos a la exponencial $S = S_0 e^{\tau/T}$ y obtener los valores de S_0 y τ. Expresar estas constantes en función de las propiedades del soluto.

8 Diagramas de fases

Fases, componentes y grados de libertad

8.1 Definiciones

8.2 La regla de las fases

Sistemas de dos componentes

8.3 Diagramas de presión de vapor

8.4 Diagramas temperatura-composición

8.5 Diagramas de fases líquido-líquido

8.6 Diagramas de fases sólido-líquido

8.7 Ultrapureza e impureza controlada

Ideas clave

Lecturas adicionales

Ejercicios

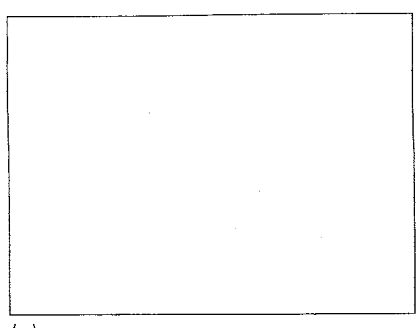
Problemas

En el Capítulo 6 se han introducido los diagramas de fases de sustancias puras. Ahora vamos a hacer un uso sistemático de estos diagramas mostrando que son una buena fuente de información empírica de un elevado número de sistemas. Para fijar las condiciones de trabajo, se introduce la conocida regla de las fases de Gibbs, que muestra de qué modo se pueden variar varios parámetros manteniendo el equilibrio entre las fases. Establecida la regla vemos cómo se puede utilizar para analizar los diagramas de fases que se han introducido en los dos capítulos precedentes. El capítulo va introduciendo sistemas de complejidad creciente. En cada caso veremos cómo el diagrama de fases del sistema es un compendio de observaciones empíricas sobre las condiciones en las que varias fases del sistema son estables.

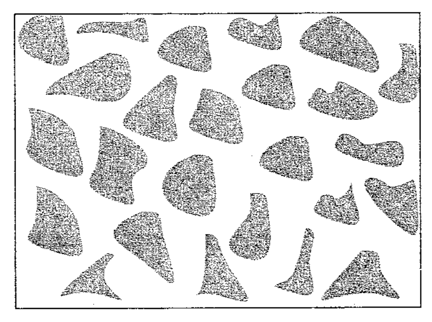
En este capítulo se describe una manera sistemática de estudiar los cambios físicos que sufren las mezclas cuando se calientan o enfrían y cuando se varía su composición. En particular, aprenderemos a utilizar los diagramas de fases para evaluar si dos sustancias son miscibles entre sí, si puede existir un equilibrio en un cierto intervalo de condiciones o si el sistema debe ser llevado a una presión, temperatura o composición determinadas para establecer el equilibrio. Los diagramas de fases poseen un considerable interés comercial e industrial, en particular para los semiconductores, cerámicas, aceros y aleaciones. Son también la base de los métodos de separación utilizados en la industria del petróleo y de las formulaciones de preparados de alimentación y cosmética.

Fases, componentes y grados de libertad

Todos los diagramas de fases se pueden discutir utilizando una regla, la regla de las fases, deducida por J.W. Gibbs. Primero deduciremos esta regla y posteriormente la aplicaremos a una amplia variedad de sistemas. La regla de las fases requiere un uso cuidadoso de los términos, por lo que empezaremos presentando una serie de definiciones.



(a)



(b)

8.1 Diferencia entre (a) una disolución mono-fase, en la que la composición es uniforme a escala microscópica y (b) una dispersión, en la que zonas de un componente están incrustadas en una matriz de un segundo componente.

8.1 Definiciones

El término **fase** se introdujo al empezar del Capítulo 6, donde se apuntó que se aplica a un estado de la materia que es uniforme en todo punto, no sólo por lo que respecta a su composición química sino también a su estado físico (la frase es de Gibbs). Así, hablamos de las fases sólida, líquida y gas de una sustancia o de sus diferentes fases sólidas (como en el caso del fósforo negro y el fósforo blanco). El número de fases de un sistema se simboliza por P. Un gas, o una mezcla de gases, es una sola fase; un cristal es una sola fase y dos líquidos totalmente miscibles forman una sola fase. El hielo es una sola fase (P = 1) aunque se haya troceado en pequeños fragmentos. Un granizado de hielo y agua es un sistema de dos fases (P = 2), aunque sea difícil fijar los límites entre las fases. Un sistema en el que el carbonato cálcico sufre una descomposición térmica está formado por dos fases sólidas (una es el carbonato cálcico y la otra el óxido de calcio) y una fase gas (el dióxido de carbono).

Una aleación de dos metales es un sistema de dos fases (P = 2) si los metales son inmiscibles, o de una sola fase (P = 1) si son miscibles. Este ejemplo muestra que no siempre es fácil decidir si un sistema está formado por una fase o dos. Una disolución de un sólido A en un sólido B –una mezcla homogénea de dos sustancias– es uniforme a escala molecular. En una disolución, los átomos de A están rodeados por átomos de A y de B de forma que cualquier fragmento de la muestra, por muy pequeño que sea, es representativo de la composición del conjunto.

Una dispersión es uniforme a escala macroscópica pero no a escala microscópica, ya que está formada por partículas o gotas de una sustancia dispersos en una matriz de la otra. Una pequeña muestra podría estar formada únicamente por una de las diminutas partículas de A puro y no será representativa del conjunto (Fig. 8.1) Tales dispersiones son importantes ya que, en muchos materiales avanzados (incluyendo aceros), se realizan diversos ciclos de tratamiento térmico para conseguir la precipitación de una fina dispersión de partículas de una fase (del tipo de los carburos) en una matriz de una sola fase formada por una disolución sólida saturada. Un hábil control de esta microestructura que resulta del equilibrio de fases permite adaptar las propiedades mecánicas de los materiales a cada aplicación particular.

Un **constituyente** de un sistema es cualquier especie química (un ion o una molécula) que está presente. Así, una mezcla de etanol y agua tiene dos constituyentes. Se debe tener buen cuidado en diferenciar el término constituyente del término "componente", que tiene un significado más técnico. Un **componente** es un constituyente de un sistema químicamente independiente. El número de componentes, C, en un sistema es el número mínimo de especies independientes necesarias para definir la composición de *todas* las fases presentes en el sistema.

Cuando no se produce reacción, el número de componentes es igual al número de constituyentes. Así, el agua pura es un sistema de un componente (C = 1), puesto que únicamente se necesita la especie H_2O para especificar su composición. De forma similar, una mezcla de etanol y agua es un sistema de dos componentes (C = 2): se necesitan las especies H_2O y C_2H_5OH para especificar su composición. Cuando tiene lugar una reacción en las condiciones reinantes en el sistema, necesitamos definir el número mínimo de especies que hay que utilizar para especificar la composición de todas las fases, después de tener en cuenta las reacciones en las que se sintetizan unas especies a partir de otras. Consideremos, por ejemplo, el equilibrio

$$\underset{\text{Fase 1}}{CaCO_3\,(s)} \rightleftharpoons \underset{\text{Fase 2}}{CaO\,(s)} + \underset{\text{Fase 3}}{CO_2\,(g)}$$

en el que hay tres fases. Para especificar la composición de la fase gas necesitamos la especie CO_2 y para especificar la composición de la Fase 2 necesitamos la especie CaO. Sin embargo, no necesitamos ninguna especie adicional para especificar la composición de la Fase 1, puesto que su fórmula ($CaCO_3$) se puede expresar en función de los otros dos constituyentes utilizando la estequiometría de la reacción. Por tanto, el sistema tiene tres constituyentes pero sólo dos componentes (C = 2).

Ejemplo 8.1 Contar componentes

¿Cuántos componentes hay en un sistema en el que el cloruro amónico sufre una descomposición térmica?

Método Empecemos anotando la ecuación química de la reacción e identificando los constituyentes del sistema (todas las especies presentes) y las fases. Entonces comprobemos si, bajo las condiciones existentes en el sistema, se puede preparar alguno de los constituyentes a partir de los demás. La eliminación de estos constituyentes deja el número de constituyentes independientes. Finalmente, identifiquemos el número mínimo de estos constituyentes independientes que se necesita para especificar la composición de todas las fases.

Respuesta La reacción química es

$$NH_4Cl\ (s) \rightleftharpoons NH_3\ (g) + HCl\ (g)$$

Hay tres constituyentes y dos fases (un sólido y un gas). Sin embargo, NH_3 y HCl se forman en las proporciones estequiométricas fijadas por la reacción. Por lo tanto, se puede expresar la composición de ambas fases en función de una única especie: NH_4Cl. Resulta que el sistema tiene sólo un componente ($C = 1$).

Comentario Si se añadiera HCl (o NH_3) al sistema, la descomposición del NH_4Cl no daría la composición correcta de la fase gas y se debería tomar el HCl (o NH_3) como segundo componente. Un sistema constituido por hidrógeno, oxígeno y agua a temperatura ambiente tiene tres componentes, por mucho que se pueda formar H_2O a partir de H_2 y O_2: en las condiciones existentes en el sistema, el hidrógeno y el oxígeno no reaccionan para formar agua, por lo que no están en equilibrio y deben ser considerados como constituyentes independientes.

Autoevaluación 8.1 Dar el número de componentes de los siguientes sistemas: (a) agua, teniendo en cuenta su autoprotólisis; (b) ácido acético acuoso; (c) carbonato de magnesio en equilibrio con sus productos de descomposición.

[(a) 1; (b) 2; (c) 2]

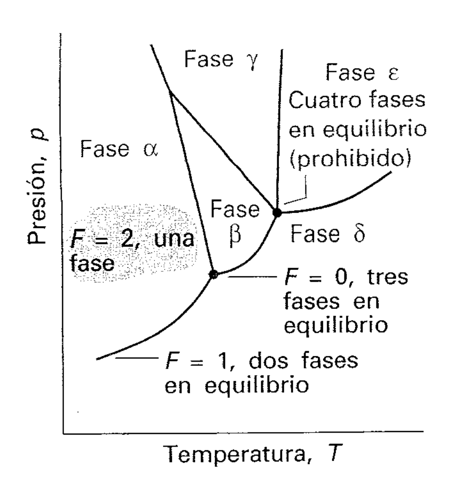
La **varianza**, F, de un sistema es el número de variables intensivas que se pueden modificar independientemente sin perturbar el número de fases en equilibrio. En un sistema monocomponente, mono-fase ($C = 1$, $P = 1$), se pueden modificar independientemente la presión y la temperatura sin cambiar el número de fases, por lo que $F = 2$. Decimos que este sistema es *bivariante* o que posee *dos grados de libertad*. Por otra parte, si dos fases están en equilibrio (un líquido y su vapor, por ejemplo) en un sistema mono-componente ($C = 1$, $P = 2$), se puede modificar libremente la temperatura (o la presión), pero la variación de la temperatura (o la presión) exige un cambio simultáneo de la presión (o la temperatura) para mantener el número de fases en equilibrio. Es decir, la varianza del sistema ha descendido a 1.

8.2 La regla de las fases

En uno de los desarrollos más elegantes de la termodinámica química, J.W. Gibbs[1] dedujo la regla de las fases, relación general entre la varianza, F, el número de componentes, C, y el número de fases en equilibrio, P, de un sistema a cualquier composición:

$$F = C - P + 2 \qquad (1)$$

1 Josiah Willard Gibbs, que pasó gran parte de su vida activa en Yale, está justamente considerado como el inventor de la termodinámica química. Reflexionó durante años antes de publicar sus conclusiones, lo que hizo en concisos artículos que publicó en una oscura revista *(The Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences)*. Necesitó la aportación de intérpretes para que fuera reconocida la importancia de su trabajo y pudiera ser aplicado a los procesos industriales. Es considerado por muchos como el primer gran científico teórico norteamericano.



8.2 Regiones típicas de un diagrama de fases de un componente. Las líneas representan las condiciones en las que las dos fases adyacentes están en equilibrio. Un punto representa el único conjunto de condiciones en las que coexisten tres fases en equilibrio. No pueden coexistir cuatro fases en equilibrio.

Justificación 8.1

Empecemos contando el número total de variables intensivas (propiedades que no dependen del tamaño del sistema). La presión, p, la temperatura, T, son 2. Podemos especificar la composición de una fase dando las fracciones molares de $C - 1$ componentes. Necesitamos especificar sólo $C - 1$ y no C fracciones molares porque $x_1 + x_2 + \cdots + x_C = 1$, por lo que conocemos todas las fracciones molares si se especifican todas menos una. Puesto que existen P fases, el número total de variables de composición es $P(C - 1)$. Hasta aquí, el número total de variables intensivas es $P(C - 1) + 2$.

En el equilibrio, el potencial químico de un componente J debe ser el mismo en todas las fases (Sección 6.4):

$$\mu_{J,\alpha} = \mu_{J,\beta} = \cdots \text{ para las } P \text{ fases}$$

Es decir, existen $P - 1$ ecuaciones de este tipo a cumplir por cada componente J. Puesto que hay C componentes, el número total de ecuaciones es $C(P - 1)$. Cada ecuación anula nuestra libertad de variar una de las $P(C - 1) + 2$ variables independientes. El número total de grados de libertad es, pues,

$$F = P(C - 1) + 2 - C(P - 1) = C - P + 2$$

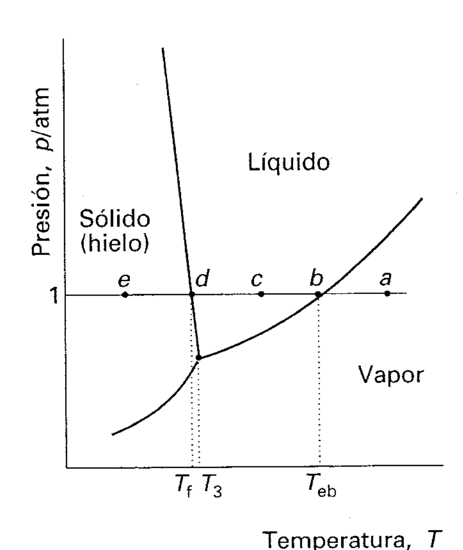
que es la Ec. 1.

A continuación veremos primero que la regla de las fases permite justificar todo lo que ya conocemos de los sistemas de un componente y, posteriormente, la aplicaremos a casos más complejos.

(a) Sistemas de un componente

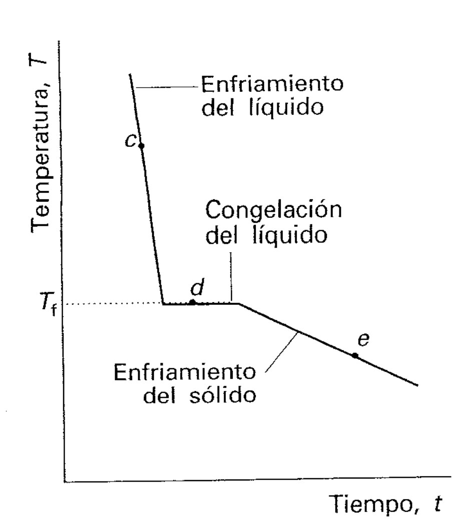
Para un sistema de un componente, como el agua pura, $F = 3 - P$. Cuando sólo está presente una fase, $F = 2$ y se pueden variar p y T independientemente sin cambiar el número de fases. En otras palabras, una fase está representada por un *área* en un diagrama de fases. Cuando dos fases están en equilibrio $F = 1$, lo que implica que la presión no se puede variar libremente si se ha fijado la temperatura; en efecto, a una temperatura dada, un líquido tiene una presión de vapor característica. En consecuencia, un equilibrio de dos fases está representado por una *línea* en el diagrama de fases. En lugar de fijar la temperatura, podríamos fijar la presión, teniendo bien presente que las dos fases estarán en equilibrio a una única temperatura definida. Por tanto, la congelación (o cualquier otra transición de fase) tiene lugar a una temperatura definida a una presión dada.

Cuando tres fases están en equilibrio, $F = 0$ y el sistema es invariante. Esta especial condición se puede dar sólo a una temperatura y presión definidas que son características de la sustancia y están fuera de nuestro control. El equilibrio de tres fases estará representado, por tanto, por un *punto*, el punto triple, en el diagrama de fases. Cuatro fases no pueden estar en equilibrio en un sistema de un componente ya que F no puede ser negativa. Estas características se recogen en la Figura 8.2.

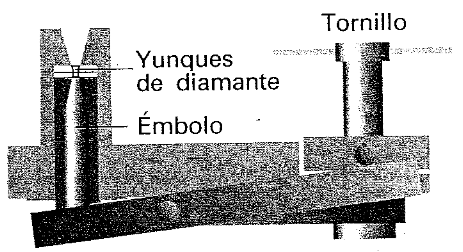


8.3 Versión simplificada del diagrama de fases del agua de la Fig. 6.5. T_3 indica la temperatura del punto triple, T_{eb} el punto de ebullición normal y T_f el punto de congelación normal.

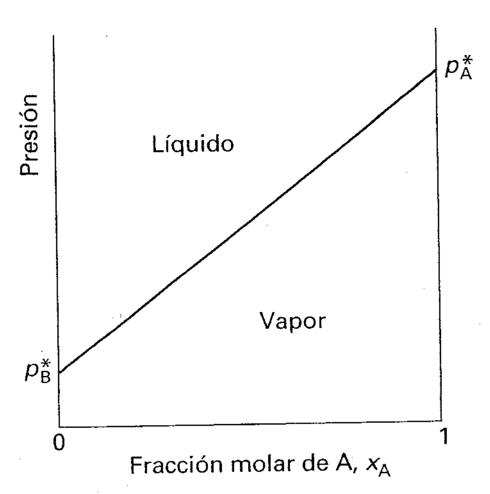
Las características resumidas en la figura pueden identificarse en el diagrama empírico del agua (Fig. 8.3). Este diagrama recoge los cambios que tienen lugar cuando una muestra, como la indicada por *a*, se enfría a presión constante. La muestra permanece completamente gas hasta que la temperatura alcanza *b*, momento en el que aparece el líquido. En ese punto hay dos fases en equilibrio y $F = 1$. Puesto que hemos decidido fijar la presión, que consume el único grado de libertad disponible, la temperatura a la que se produce el equilibrio no la podemos controlar. Disminuyendo la temperatura llevamos al sistema hasta *c*, situada en la región de una sola fase líquida. Podemos variar libremente la temperatura alrededor del punto *c* y únicamente cuando aparece hielo en *d* la varianza vuelve a ser 1.



8.4 Curva de enfriamiento de la isobara *cde* de la Fig. 8.3. La zona estacionaria *d* corresponde a la pausa en el descenso de la temperatura que se produce cuando tiene lugar la transición de primer orden exotérmica (congelación). Esta pausa permite localizar T_f, incluso si la transición no se puede ver.



8.5 Se pueden obtener presiones ultraelevadas (por encima de 2 Mbar) utilizando un yunque de diamante. La muestra, junto con un rubí para la medida de la presión y una gota de líquido para la transmisión de la presión, se coloca entre dos diamantes de calidad-gema. El principio de su funcionamiento es similar al de un cascanueces: se ejerce la presión girando el tornillo con la mano.



8.6 Variación de la presión de vapor total de una mezcla binaria con la fracción molar de A en el líquido cuando se cumple la ley de Raoult.

(b) *Métodos experimentales*

Detectar un cambio de fase no siempre es tan sencillo como ver hervir una tetera, lo que ha llevado a desarrollar técnicas especiales. Una de estas técnicas es el **análisis térmico**, que aprovecha la existencia de una variación de entalpía durante las transiciones de primer orden (Sección 6.7). En este método, se enfría la muestra y se controla la temperatura. En una transición de primer orden se produce calor y el enfriamiento se para hasta que se completa la transición. La curva de enfriamiento a lo largo de la isobara *cde* de la Figura 8.3 tiene la forma mostrada en la Figura 8.4. La temperatura de transición es obvia y se utiliza para marcar el punto *d* en el diagrama de fases. Esta técnica resulta útil para las transiciones sólido-sólido en las que un simple control visual de la muestra puede ser inadecuado.

Los modernos trabajos sobre transiciones de fase a menudo tratan con sistemas a presiones muy elevadas, lo que ha obligado a desarrollar métodos de detección más sofisticados. Algunas de las presiones más elevadas alcanzables actualmente se han obtenido en una *célula de yunque de diamante* como la que se muestra en la Figura 8.5. La muestra se coloca en una pequeña cavidad situada entre dos diamantes de calidad-gema y la presión se aplica fácilmente girando un tornillo. El avance en diseño que esto representa es destacable ya que, con una vuelta de tornillo, se pueden alcanzar presiones superiores a 1 Mbar, magnitud que hace pocos años sólo se podía alcanzar con montajes experimentales que pesaban toneladas.

La presión se controla espectroscópicamente observando el desplazamiento de las líneas espectrales de pequeñas piezas de rubí adheridas a la muestra, mientras que las propiedades de la muestra se observan ópticamente a través de los yunques de diamante. Una de las aplicaciones de la técnica es el estudio de la transición de sólidos covalentes a sólidos metálicos. El yodo, I_2, por ejemplo, pasa a ser metálico a aproximadamente 200 kbar y sufre una transición a sólido metálico monoatómico a cerca de 210 kbar. Estudios de este tipo son importantes para conocer la estructura de los materiales en el interior de la Tierra (en el centro de la Tierra la presión es de alrededor de 5 Mbar) y en el interior de los planetas gigantes, donde incluso el hidrógeno puede ser metálico.

Sistemas de dos componentes

Cuando están presentes dos componentes en un sistema, $C = 2$ y $F = 4 - P$. Si la temperatura se mantiene constante, la varianza es $F' = 3 - P$, con un valor máximo de 2 (la prima en F indica que se ha anulado uno de los grados de libertad, en este caso la temperatura). Uno de los dos grados de libertad restantes es la presión y el otro es la composición (expresada mediante la fracción molar de uno de los componentes). Así, una de las formas del diagrama de fases es un mapa de las presiones y composiciones en las que cada fase es estable. Alternativamente, se puede mantener constante la presión y representar el diagrama de fases en función de la temperatura y la composición. Introduciremos ambos tipos de diagrama.

8.3 Diagramas de presión de vapor

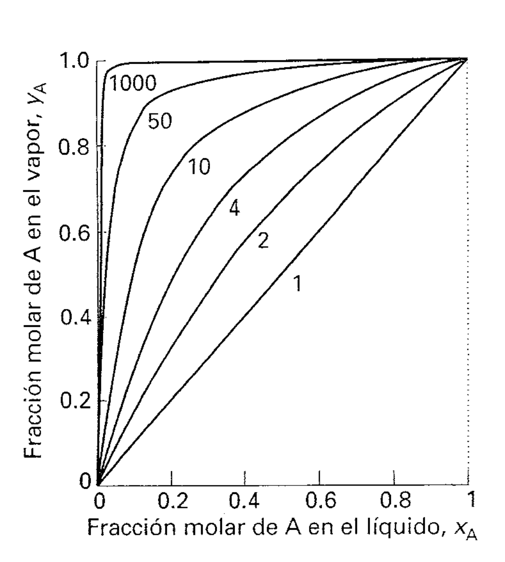
Las presiones de vapor parciales de los componentes de una disolución ideal de dos líquidos volátiles están relacionadas con la composición de la mezcla líquida por la ley de Raoult (Sección 7.3a):

$$p_A = x_A p_A^* \qquad p_B = x_B p_B^* \tag{2}°$$

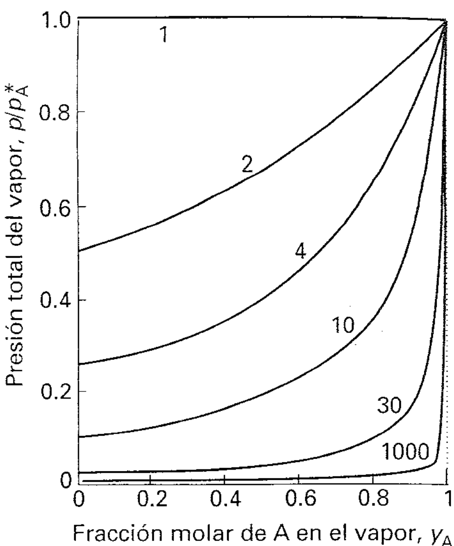
donde p_A^* es la presión de vapor de A puro y p_B^* la de B puro. La presión de vapor total p de la mezcla es, por tanto,

$$p = p_A + p_B = x_A p_A^* + x_B p_B^* = p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_A \tag{3}°$$

Esta expresión muestra que la presión de vapor total (a una temperatura dada) varía linealmente con la composición desde p_B^* hasta p_A^*, al variar x_A desde 0 hasta 1 (Fig. 8.6).



8.7 Fracción molar de A en el vapor de una disolución binaria ideal expresada en función de su fracción molar en el líquido, calculada utilizando la Ec. 5 para varios valores de p_A^*/p_B^* (indicados en cada curva) siendo A más volátil que B. En todos los casos el vapor es más rico en A que el líquido.



8.8 Variación de la presión de vapor del mismo sistema que el de la Fig. 8.7, expresada en función de la fracción molar de A en el vapor utilizando la Ec. 6. Las curvas individuales corresponden a diferentes valores de p_A^*/p_B^*.

(a) La composición del vapor

Las composiciones del líquido y del vapor que están en equilibrio no son necesariamente las mismas y el sentido común nos dice que el vapor debería ser más rico en el componente más volátil. Esta previsión se puede confirmar como sigue. Las presiones parciales de los componentes vienen dadas por la Ec. 2. Aplicando la ley de Dalton resulta que las fracciones en el gas, y_A e y_B, son:

$$y_A = \frac{p_A}{p} \qquad y_B = \frac{p_B}{p} \tag{4}$$

Teniendo en cuenta que la mezcla es ideal, las presiones parciales y la presión total se pueden expresar en función de las fracciones molares en el líquido, utilizando la Ec. 2 para las p_J y la Ec. 3 para la presión de vapor total p, lo que da

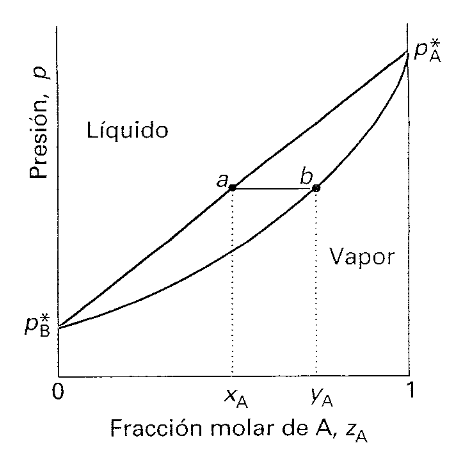
$$y_A = \frac{x_A p_A^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_A} \qquad y_B = 1 - y_A \tag{5}°$$

La Figura 8.7 muestra una representación de la composición del vapor frente a la composición del líquido para diferentes valores de $p_A^*/p_B^* > 1$. Se observa que en todos los casos $y_A > x_A$, es decir, el vapor es más rico que el líquido en el componente más volátil. Nótese que si B es no volátil, esto es, $p_B^* = 0$ a la temperatura de trabajo, no aporta ninguna contribución al vapor ($y_B = 0$).

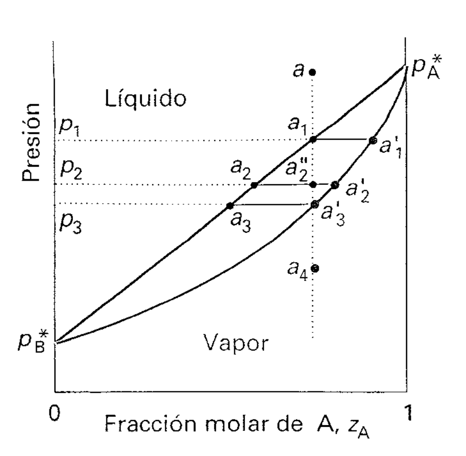
La Ec. 3 muestra cómo varía la presión de vapor total de una mezcla con la composición del líquido. Puesto que podemos relacionar la composición del líquido con la composición del vapor mediante la Ec. 5, podemos también relacionar la presión de vapor total con la composición del vapor:

$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*)y_A} \tag{6}°$$

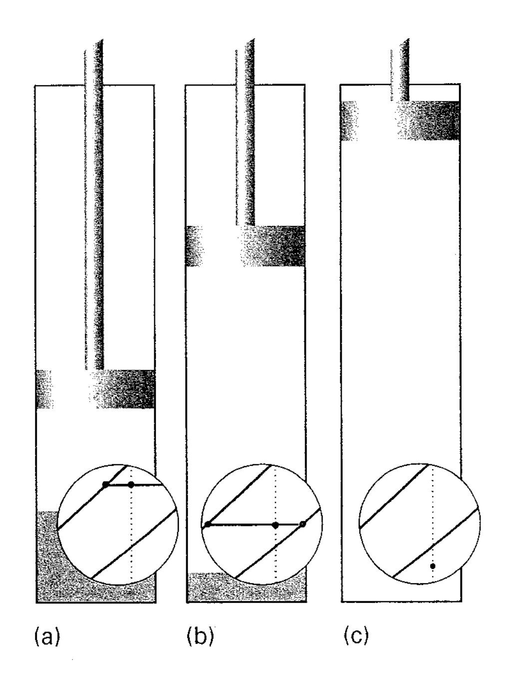
Esta expresión se ha representado en la Figura 8.8.



8.9 Dependencia de la presión de vapor total de una disolución ideal con la fracción molar de A definida en el sistema global. Un punto entre las dos líneas corresponde a unas condiciones en las que coexisten líquido y vapor; fuera de esta región existe sólo una fase. La fracción molar de A se simboliza por z_A, como se indica en el texto.



8.10 Puntos del diagrama presión-composición analizados en el texto. La línea vertical en *a* es una isopleta, es decir, una línea en la que la composición del sistema global es constante.



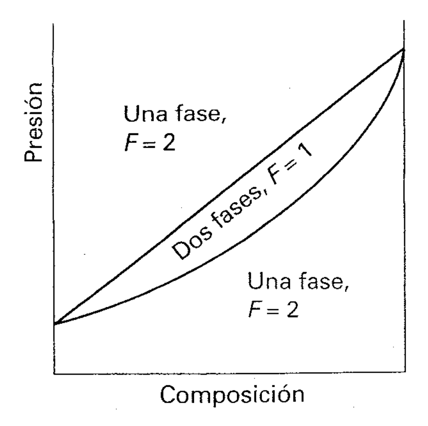
8.11 (a) Un líquido en un recipiente en equilibrio con su vapor. El fragmento del diagrama de fases superpuesto muestra las composiciones de las dos fases y su abundancia (mediante la regla de la palanca). (b) Si se varía la presión elevando el émbolo, las composiciones de las dos fases se ajustan tal como muestra la línea de conexión en el diagrama de fases. (c) Si se empuja el émbolo lo suficiente como para que todo el líquido se vaporice y únicamente haya vapor, la presión cae por efecto del desplazamiento del émbolo y el punto en el diagrama de fases se ha desplazado hasta la región de una fase.

(b) Interpretación de los diagramas

Si nos interesa la destilación, son igual de importantes las composiciones de las dos fases líquido y vapor. Resulta práctico combinar dos de los diagramas previos para obtener el que se muestra en la Figura 8.9. El punto *a* indica la presión de vapor de una mezcla de composición x_A, mientras que el punto *b* indica la composición del vapor que está en equilibrio con el líquido a esta presión. Obsérvese que, cuando dos fases están en equilibrio $P = 2$ y, por tanto, $F' = 1$ (como siempre, la prima indica que ya se ha fijado un grado de libertad, la temperatura). Es decir, si se especifica la composición (se agota el único grado de libertad que queda), se fija la presión a la que las dos fases están en equilibrio.

Se obtiene más información de los diagramas de fases si el eje de las abscisas representa la composición *global*, z_A, del sistema. Si en el eje horizontal del diagrama de presión de vapor se representa z_A, todos los puntos situados por encima de la línea diagonal de la gráfica representan sistemas que están bajo una presión suficientemente elevada como para contener una sola fase líquida (la presión aplicada es superior a la presión de vapor), por lo que $z_A = x_A$, la composición del líquido. Asimismo, todos los puntos situados por debajo de la curva inferior representan sistemas que están bajo una presión suficientemente baja como para contener una sola fase vapor (la presión aplicada es inferior a la presión de vapor), por lo que $z_A = y_A$.

Los puntos situados *entre* las dos líneas representan sistemas en los que hay dos fases, una líquida y la otra vapor. Para analizar esta asignación, veamos qué ocurre cuando disminuimos la presión en la mezcla líquida de composición global *a* de la Figura 8.10. La disminución de presión se puede obtener estirando un émbolo (Fig. 8.11). Este grado de libertad está permitido por la regla de las fases ya que $F' = 2$ cuando $P = 1$ y, aunque se haya fijado la composición, resta un grado de libertad. Los cambios en el sistema no modifican la composición global, por lo que el estado del sistema se mueve hacia abajo a lo largo de la línea vertical que pasa por *a*. Esta línea vertical recibe el nombre de **isopleta**, de los términos griegos "igual abundancia". Hasta alcanzar a_1 (punto en el que la presión se ha reducido hasta p_1), la muestra contiene una sola fase líquida. En a_1 el líquido puede estar en equilibrio con su vapor. Como hemos visto, la composición de la fase vapor viene dada por el punto a'_1. La línea horizontal que une ambos puntos recibe el nombre de **línea de conexión**. La composición del líquido es la misma que la inicial (a_1 está situado en la misma isopleta



8.12 Esquema general de la interpretación de un diagrama presión-composición (un diagrama de presión de vapor).

que a), por lo que la conclusión es que a esta presión virtualmente no existe vapor; sin embargo, la composición de la mínima cantidad de vapor presente es a_1'.

Consideremos ahora qué efecto produce disminuir la presión hasta p_2, es decir, llevar al sistema a una presión y composición global representadas por el punto a_2''. Esta nueva presión está por debajo de la presión de vapor del líquido original, por lo que éste se vaporiza hasta que la presión de vapor del líquido que va quedando desciende hasta p_2. Ahora sabemos que la composición de este líquido debe ser a_2. Además, la composición del vapor en equilibrio con este líquido debe ser la correspondiente al punto a_2' situado en el otro extremo de la línea de conexión. Obsérvese que si las dos fases están en equilibrio, $F' = 1$ para todos los puntos situados entre las dos líneas; por tanto, a una presión dada (tal como p_2) la varianza es cero, y ambas fases líquida y vapor deben tener composiciones fijas (Fig. 8.12). Si se disminuye la presión hasta p_3, se produce un reajuste de composición similar, de forma que las nuevas composiciones del líquido y del vapor están representadas por los puntos a_3 y a_3', respectivamente. El último punto corresponde a un sistema en el que la composición del vapor es la misma que la global, lo que nos permite asegurar que la cantidad de líquido presente es prácticamente nula, aunque la composición de la mínima cantidad de líquido presente tiene la composición a_3. Una nueva disminución de presión lleva al sistema al punto a_4; en estas condiciones sólo existe vapor y su composición es la misma que la composición global inicial del sistema (la composición del líquido original).

(c) La regla de la palanca

Un punto en la región de dos fases en un diagrama de fases no sólo indica cualitativamente que están presentes el líquido y el vapor, sino que también indica cuantitativamente las cantidades relativas de cada uno de ellos. Para hallar las cantidades relativas de dos fases α y β que están en equilibrio, se miden las distancias l_α y l_β a lo largo de la línea de conexión horizontal y se utiliza la regla de la palanca (Fig. 8.13):

$$n_\alpha l_\alpha = n_\beta l_\beta \quad (7)$$

donde n_α es la cantidad de fase α y n_β es la cantidad de fase β. En el caso mostrado en la Figura 8.13, puesto que $l_\beta \approx 2l_\alpha$, la cantidad de fase α es prácticamente el doble de la de fase β.

Justificación 8.2

Para comprobar la regla de la palanca consideremos que $n = n_\alpha + n_\beta$ y que la cantidad total de A es nz_A. La cantidad total de A es también la suma del contenido en ambas fases:

$$nz_A = n_\alpha x_A + n_\beta y_A$$

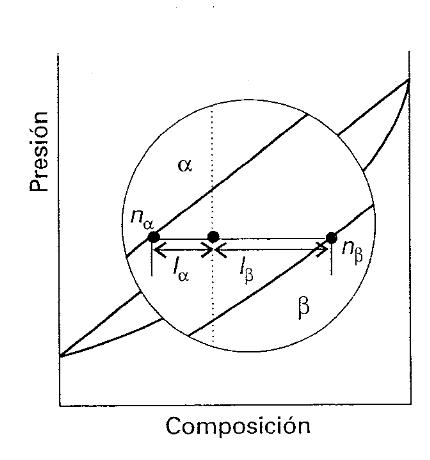
Puesto que también

$$nz_A = n_\alpha z_A + n_\beta z_A$$

igualando estas dos expresiones resulta

$$n_\alpha(x_A - z_A) = n_\beta(z_A - y_A)$$

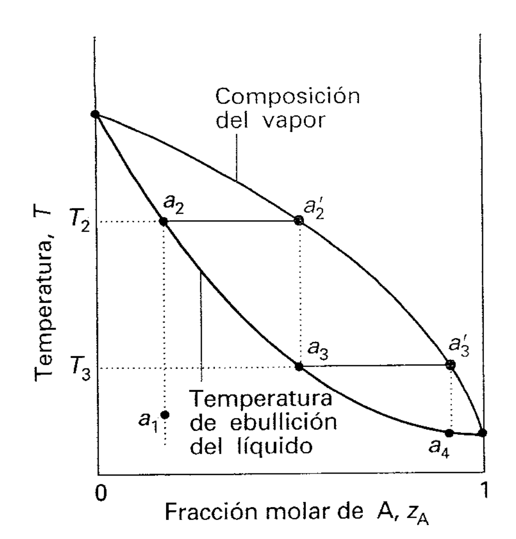
que es la Ec. 7.



8.13 La regla de la palanca. Se utilizan las distancias l_α y l_β para hallar las cantidades relativas de las fases α (por ejemplo, líquido) y β (por ejemplo, vapor) presentes en el equilibrio. La regla de la palanca se denomina así por comparación con otra regla similar que relaciona las masas situadas en los extremos de una palanca y sus distancias al punto de apoyo ($m_\alpha l_\alpha = m_\beta l_\beta$ para equilibrar).

Ilustración

A p_1 en la Figura 8.10, la razón l_{vap}/l_{liq} es prácticamente infinita para la correspondiente línea de conexión, por lo que n_{liq}/n_{vap} es también prácticamente infinito indicando que únicamente existen trazas de vapor. Cuando se disminuye la presión hasta p_2, el valor l_{vap}/l_{liq} es aproximadamente 0.3, por lo que $n_{liq}/n_{vap} \approx 0.3$ indicando que la cantidad de líquido es aproximadamente 0.3 veces la cantidad del vapor. Si se reduce la presión hasta p_3, la muestra es prácticamente gas, ya que $l_{vap}/l_{liq} \approx 0$, lo que nos permite asegurar que sólo hay trazas de líquido.



8.14 Diagrama temperatura-composición correspondiente a una mezcla ideal con el componente A más volátil que el componente B. Sucesivas ebulliciones y condensaciones de un líquido, inicialmente de composición a_1, permiten obtener un condensado que es A puro. Esta técnica de separación recibe el nombre de destilación fraccionada.

8.4 Diagramas temperatura-composición

Para estudiar la destilación necesitamos un **diagrama de temperatura-composición**, un diagrama de fases en el que los límites muestran las composiciones de las fases que están en equilibrio a diferentes temperaturas (a una presión dada, generalmente 1 atm). En la Figura 8.14 se muestra un ejemplo. Nótese que la fase líquida ahora se encuentra en la parte inferior del diagrama.

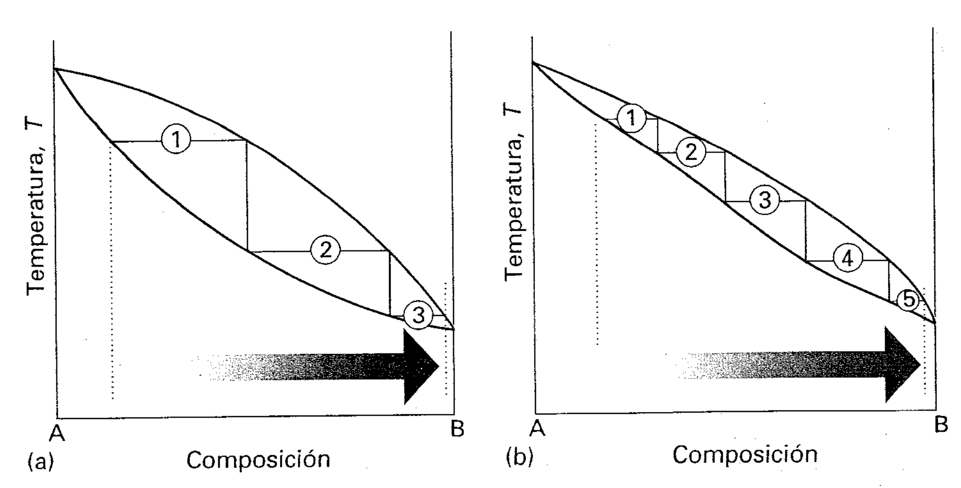
(a) Destilación de mezclas

La región situada entre las líneas en la Figura 8.14 es una región de dos fases en la que $F' = 1$ (como siempre, la prima indica que se ha fijado uno de los grados de libertad; en este caso, se mantiene fija la presión), por lo que a una temperatura dada las composiciones de las dos fases en equilibrio están fijadas. Las regiones situadas fuera de las líneas de fase corresponden a una sola fase con $F' = 2$, por lo que la temperatura y la composición son variables independientes.

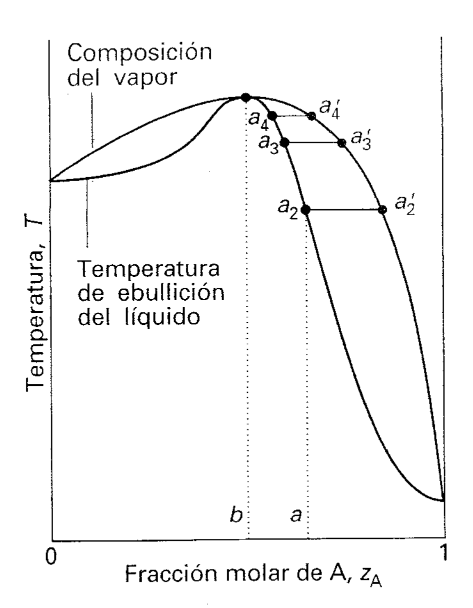
Analicemos qué pasa cuando se calienta un líquido de composición a_1. Hierve cuando la temperatura alcanza el valor T_2. En ese punto la composición del líquido es a_2 (la misma que a_1) y la composición del vapor (que está presente sólo en trazas) es a_2'. El vapor es más rico en el componente más volátil A (el componente con menor punto de ebullición). A partir de la posición de a_2 podemos conocer la composición del vapor en el punto de ebullición, de manera que la línea de conexión que une a_2 y a_2' nos permite leer la temperatura de ebullición (T_2) de la mezcla líquida inicial.

En una destilación sencilla, se extrae el vapor y se condensa. Si en este ejemplo todo el vapor que se extrae se condensa, la primera gota da un líquido de composición a_3, que es más rico en el componente más volátil, A, que el líquido inicial. En la **destilación fraccionada**, se repiten sucesivos ciclos de ebullición y condensación. Podemos seguir los cambios que se producen viendo lo que ocurre cuando se recalienta el condensado de composición a_3. El diagrama de fases muestra que la ebullición de esta mezcla tiene lugar a T_3 produciendo un vapor de composición a_3', que es aún más rico en el componente más volátil. Se extrae de nuevo este vapor y la primera gota de líquido que condensa es de composición a_4. El ciclo se repite las veces necesarias hasta que se obtiene A casi puro.

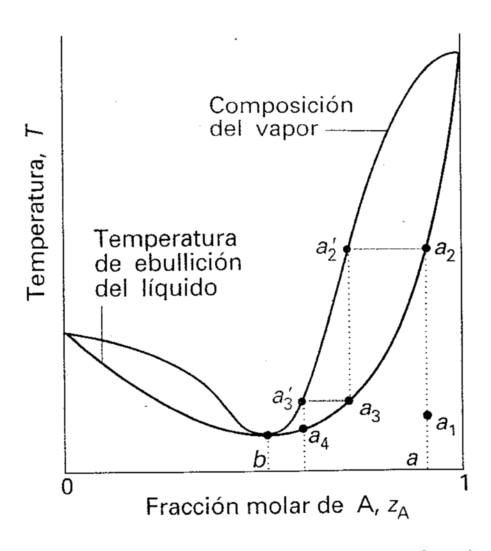
La eficiencia de una columna de fraccionamiento se expresa en función del **número de platos teóricos**, número de etapas de vaporización y condensación eficaces que se requiere para alcanzar un condensado de una cierta composición a partir de un cierto destilado. Así, para alcanzar el grado de separación indicado por las líneas de trazos en la Figura 8.15a, la columna de fraccionamiento debe corresponder a 3 platos teóricos. Para alcanzar la misma separación en el sistema mostrado en la Figura 8.15b, en el que los componentes tiene pre-



8.15 El número de platos teóricos es el número de etapas necesarias para alcanzar un grado de separación especificado de los dos componentes de una mezcla. Los dos sistemas mostrados en la figura presentan (a) 3 y (b) 5 platos teóricos.



8.16 Azeotropo de elevado punto de ebullición. Cuando se destila un líquido de composición a, la composición del líquido que queda cambia hasta b, pero no más.



8.17 Azeotropo de bajo punto de ebullición. Cuando se hace una destilación fraccionada de una mezcla de composición a, el vapor en equilibrio en la columna de fraccionamiento se desplaza hasta b, donde permanece invariante.

siones de vapor más parecidas, la columna de fraccionamiento debe tener el diseño correspondiente a cinco platos teóricos.

(b) Azeotropos

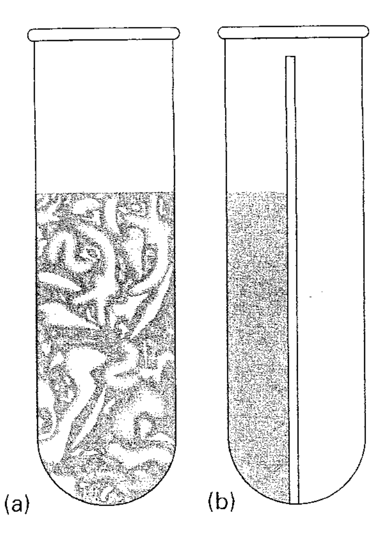
Aunque muchos líquidos presentan diagramas de fases temperatura-composición parecidos al ideal mostrado en la Figura 8.14, en algunos casos importantes aparecen marcadas desviaciones. Puede aparecer un máximo en el diagrama de fases (Fig. 8.16) cuando las interacciones favorables entre las moléculas de A y B reducen la presión de vapor de la mezcla por debajo del valor ideal: las interacciones A-B estabilizan el líquido. En tales casos, la energía de Gibbs de exceso, G^E (Sección 7.4), es negativa (la mezcla es más favorable que en condiciones ideales). Ejemplos de este comportamiento son las mezclas triclorometano/propanona y ácido nítrico/agua. Los diagramas de fases que muestran un mínimo (Fig. 8.17) indican que la mezcla es menos estable que la disolución ideal, siendo desfavorables en este caso las interacciones A-B. Para tales mezclas, G^E es positiva (la mezcla es menos favorable que en condiciones ideales), y pueden existir contribuciones tanto de la entalpía como de la entropía. Las mezclas dioxano/agua y etanol/agua son ejemplos de este tipo de respuesta.

Las desviaciones de la idealidad no siempre son tan fuertes como para dar lugar a un máximo o un mínimo en el diagrama de fases, pero cuando éstos aparecen provocan importantes consecuencias en la destilación. Consideremos un líquido de composición a situado a la derecha del máximo en la Figura 8.16. El vapor (a a_2') de la mezcla de ebullición (a a_2) es más rico en A. Si se extrae el vapor (y se condensa en otra parte), el líquido que queda se mueve hacia una composición que es más rica en B, tal como a_3, de forma que la composición del vapor en equilibrio con esta mezcla es a_3'. Si se extrae este vapor, la composición del líquido en ebullición se desplaza hasta un punto tal como a_4, y la composición del vapor se desplaza a a_4'. Por tanto, a medida que se va produciendo evaporación, la composición del líquido que va quedando se desplaza hacia B al ir extrayendo A. El punto de ebullición del líquido aumenta, y el vapor resulta más rico en B. Cuando se ha evaporado suficiente A como para que el líquido alcance la composición b, el vapor tiene la misma composición que el líquido. En ese punto, la evaporación tiene lugar sin variación de composición. Se dice que la mezcla forma un **azeotropo** (que proviene de los términos griegos "ebullición sin cambio"). Cuando se alcanza la composición del azeotropo, la destilación no es capaz de separar los dos líquidos al tener el condensado la misma composición que el líquido azeotrópico. Un ejemplo común es la formación del azeotropo ácido clorhídrico/agua, que es una mezcla azeotrópica del 80 % en peso de agua con un punto de ebullición invariante de 108.6°C.

El sistema mostrado en la Figura 8.17 es también un azeotropo, pero muestra su azeotropía de distinta forma. Supongamos que partimos de una mezcla de composición a_1 y que seguimos los cambios de composición del vapor que asciende en una columna de fraccionamiento (en esencia un tubo vertical de vidrio relleno de anillos de vidrio para generar una elevada área superficial). La ebullición de la mezcla se inicia en a_2 dando un vapor de composición a_2'. Este vapor condensa en la columna dando un líquido de la misma composición (marcado ahora como a_3). Este líquido alcanza el equilibrio con su vapor a a_3', que condensa más arriba en el tubo, dando un líquido de la misma composición que ahora denominamos a_4. El fraccionamiento desplaza el vapor hacia la composición del azeotropo en b, pero no más allá, y el vapor del azeotropo sale por la parte superior de la columna. Un ejemplo clásico es el etanol/agua, con un punto de ebullición invariante de 78°C cuando el contenido en agua es del 4 % en peso.

(c) Líquidos inmiscibles

Finalmente analicemos la destilación de dos líquidos inmiscibles, tales como el octano y el agua. En el equilibrio, existe una mínima cantidad de A disuelta en B y, paralelamente, una mínima cantidad de B disuelto en A: ambos líquidos están saturados en el otro componente (Fig. 8.18a). En consecuencia, la presión de vapor de la mezcla estará cerca de $p = p_A^* + p_B^*$. Si se



8.18 La destilación de (a) dos líquidos inmiscibles puede considerarse como (b) la destilación conjunta de dos componentes separados en la que la ebullición se produce cuando la suma de las presiones parciales iguala la presión externa.

aumenta la temperatura hasta el valor en el que esta presión total es igual a la presión atmosférica, comienza la ebullición y las sustancias disueltas se extraen de su disolución. Pero la ebullición provoca una vigorosa agitación de la mezcla de modo que cada componente se mantiene saturado en el otro y la separación continúa mientras las disoluciones diluidas se vayan rellenando. Este contacto íntimo es esencial: dos líquidos inmiscibles calentados en un recipiente como el de la Figura 8.18b no hervirán a la misma temperatura. La presencia de las disoluciones saturadas provoca que la "mezcla" hierva a una temperatura inferior a la que lo harían ambos componentes, ya que la presión de vapor total llega a 1 atm cuando ninguna de las presiones de vapor de los componentes ha llegado aún a 1 atm. Esta diferencia es la base de la **destilación por arrastre**, en la que se consigue que un compuesto orgánico insoluble en agua y sensible al calor destile a una temperatura inferior a su punto de ebullición normal. El único inconveniente es que la composición del condensado está relacionada con las presiones de vapor de los componentes, lo que provoca que aceites de baja volatilidad destilen en poca cantidad.

8.5 Diagramas de fases líquido-líquido

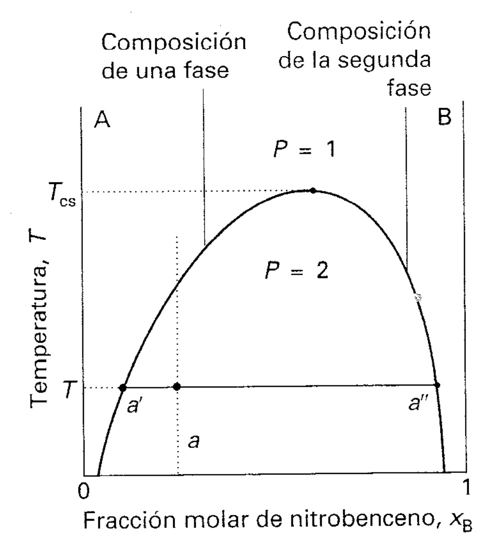
Analicemos ahora los diagramas temperatura-composición de sistemas que contienen un par de **líquidos parcialmente miscibles**, que son líquidos que no se mezclan en todas las proporciones a cualquier temperatura. El hexano y el nitrobenceno son un buen ejemplo. Se aplican los mismos principios que en la interpretación de los diagramas líquido-vapor. Cuando $P = 2$, $F' = 1$ (la prima indica que se trabaja a presión constante), y la selección de una temperatura provoca que queden fijadas las composiciones de las fases líquidas inmiscibles. Cuando $P = 1$ (corresponde al sistema en el que los dos líquidos están completamente mezclados), se deben ajustar la temperatura y la composición.

(a) Separación de fases

Supongamos que se añade una pequeña cantidad de un líquido B a una muestra de otro líquido A a la temperatura T'. Se disuelve completamente de forma que el sistema binario es una sola fase. Al añadir más B, se llega a un punto a partir del cual no se disuelve más. En este punto, el sistema contiene dos fases en equilibrio mutuo ($P = 2$), siendo la más abundante la formada por A saturado en B y la minoritaria trazas de B saturado en A. En el diagrama temperatura-composición mostrado en la Figura 8.19, la composición de la primera está representada por el punto a', y la de la última por el punto a''. Se pueden calcular las cantidades relativas de las dos fases aplicando la regla de la palanca.

Si se añade más B, A se disuelve ligeramente en él. Las composiciones de las dos fases en equilibrio siguen siendo a' y a'' (puesto que $P = 2$ implica que $F' = 0$ y las composiciones de las fases deben ser invariantes a una temperatura y presión dadas), pero la cantidad de una fase aumenta en detrimento de la otra. Se llega a una situación en la que existe suficiente B como para disolver todo el A presente y el sistema vuelve a tener una sola fase. La adición de más B únicamente diluye la disolución, manteniendo una sola fase.

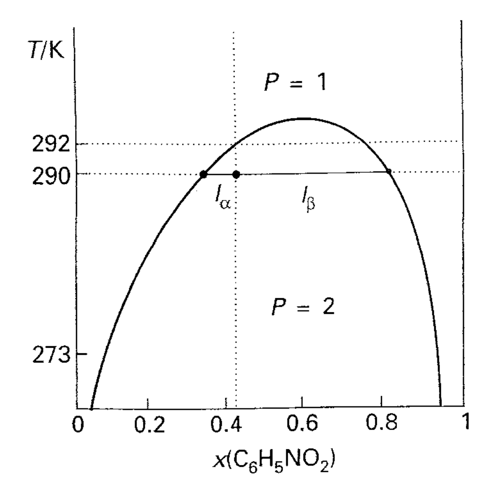
Las composiciones de las dos fases en equilibrio varían con la temperatura. Para el hexano y el nitrobenceno, aumentando la temperatura se incrementa su miscibilidad. El sistema de dos fases se mantiene en un intervalo de condiciones más estrecho, al ser cada fase más rica en el componente minoritario: la fase rica en A contiene más B y la fase rica en B contiene más A. El diagrama de fases completo se obtiene repitiendo las observaciones a diferentes temperaturas y dibujando la envolvente de la región de dos fases.



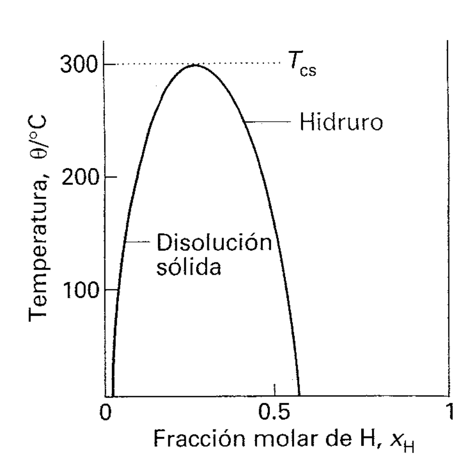
8.19 Diagrama temperatura-composición del hexano y el nitrobenceno a 1 atm. La región situada por debajo de la curva corresponde a las composiciones y temperaturas en las que los líquidos forman dos fases. La temperatura crítica superior, T_{cs}, es la temperatura por encima de la cual los dos líquidos son miscibles en todas las proporciones.

Ejemplo 8.2 Interpretación de un diagrama de fases líquido-líquido

Se prepara una mezcla de 50 g de hexano (0.59 moles de C_6H_{14}) y 50 g de nitrobenceno (0.41 moles de $C_6H_5NO_2$) a 290 K. ¿Cuáles son las composiciones de las fases y en qué canti-



8.20 Diagrama temperatura-composición del hexano y el nitrobenceno de nuevo a 1 atm, con los puntos y longitudes que se analizan en el texto.



8.21 Diagrama de fases del paladio y el hidruro de paladio que presenta una temperatura crítica superior de 300°C.

dades se producen? ¿A qué temperatura debe calentarse la muestra para obtener una sola fase?

Método Las composiciones de las fases en equilibrio las dan los puntos en los que la línea de conexión que pasa por el punto definido por la temperatura y composición global del sistema corta el límite de fase. Sus cantidades relativas las da la regla de la palanca (Ec. 7). La temperatura a la que los componentes son totalmente miscibles se encuentra siguiendo la isopleta y anotando la temperatura a la que ésta entra en la región de una sola fase del diagrama de fases.

Respuesta Identificamos el hexano por H y el nitrobenceno por N; nos fijaremos en la Figura 8.20, que es una versión simplificada de la Figura 8.19. El punto $x_N = 0.41$, $T = 290$ K se encuentra en la región de dos fases del diagrama de fases. La línea de conexión horizontal corta el límite de fase en $x_N = 0.35$ y $x_N = 0.83$, por lo que éstas son las composiciones de las dos fases en equilibrio. La razón de las cantidades de cada fase es igual a la razón de las distancias l_α y l_β:

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = \frac{l_\beta}{l_\alpha} = \frac{0.83 - 0.41}{0.41 - 0.35} = \frac{0.42}{0.06} = 7$$

Es decir, hay alrededor de 7 veces más fase rica en nitrobenceno que fase rica en hexano. Calentando la muestra hasta 292 K la llevamos hasta la región de una sola fase.

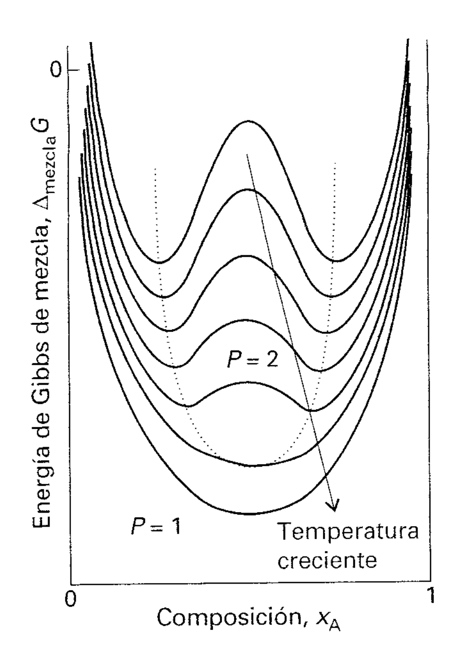
Comentario Puesto que el diagrama de fases se ha construido a partir de datos experimentales, estas conclusiones no se basan en ninguna aproximación de idealidad. Deberían modificarse si el sistema estuviera sometido a una presión diferente.

Autoevaluación 8.2 Repetir el problema con 50 g de hexano y 100 g de nitrobenceno a 273 K.
[$x_N = 0.09$ y 0.95 con una relación 1:1.3; 294 K]

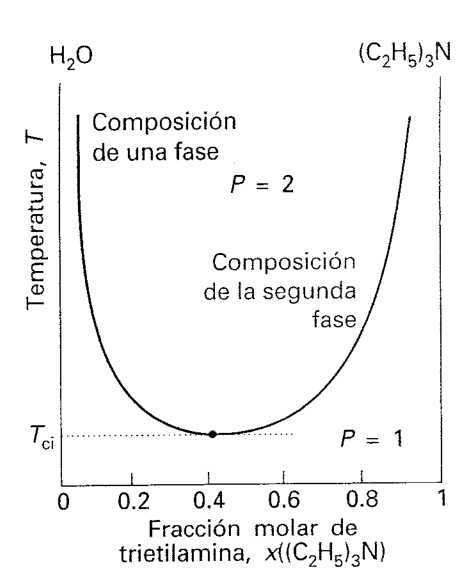
(b) Temperaturas críticas de disolución

La **temperatura crítica de disolución superior**, T_{cs}, es la temperatura más elevada a la que se produce la separación de las fases.[2] Por encima de la temperatura crítica superior los dos componentes son totalmente miscibles. Esta temperatura existe porque un mayor movi-

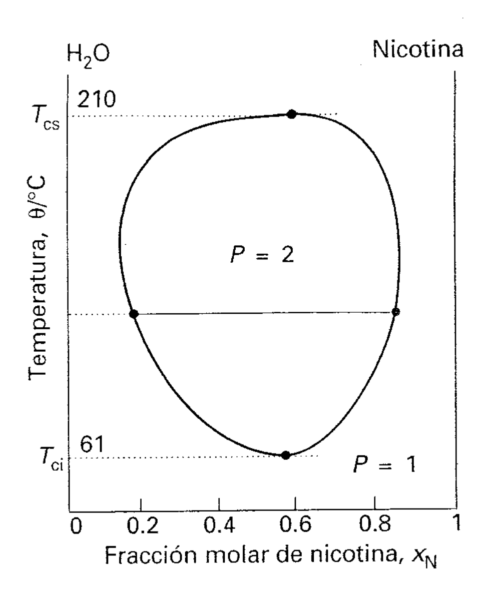
2 La temperatura crítica de disolución superior se denomina también "temperatura de codisolución superior".



8.22 Variación de la energía de Gibbs de mezcla con la temperatura de un sistema que es parcialmente miscible a bajas temperaturas. Un sistema cuya composición está en la región de $P = 2$ forma dos fases cuyas composiciones son los dos mínimos locales de la curva.



8.23 Diagrama temperatura-composición del agua y la trietilamina. Este sistema presenta una temperatura crítica inferior a 292 K. Las leyendas dan la interpretación de los límites.



8.24 Diagrama temperatura-composición del agua y la nicotina que presenta las dos temperaturas críticas superior e inferior. Obsérvense las elevadas temperaturas para un líquido (especialmente el agua): el diagrama corresponde a una muestra bajo presión.

miento térmico supera cualquier estabilización en la energía potencial que se pueda conseguir al mantener juntas las moléculas de un tipo. Un ejemplo es el sistema líquido nitrobenceno/hexano mostrado en la Figura 8.19; un ejemplo de disolución sólida es el sistema paladio/hidrógeno, que muestra dos fases hasta 300°C, una disolución sólida de hidrógeno en paladio y un hidruro de paladio, y una sola fase a temperaturas superiores (Fig. 8.21).

La interpretación termodinámica de la temperatura crítica de disolución superior se basa en la energía de Gibbs de mezcla y su variación con la temperatura. La energía de Gibbs de mezcla de un sistema parcialmente miscible se comporta como se muestra en la Figura 8.22. El doble mínimo de las curvas marca las composiciones de las fases parcialmente miscibles. Al aumentar la temperatura, los dos mínimos se difuminan y por encima de la temperatura crítica de disolución se funden en un único mínimo.

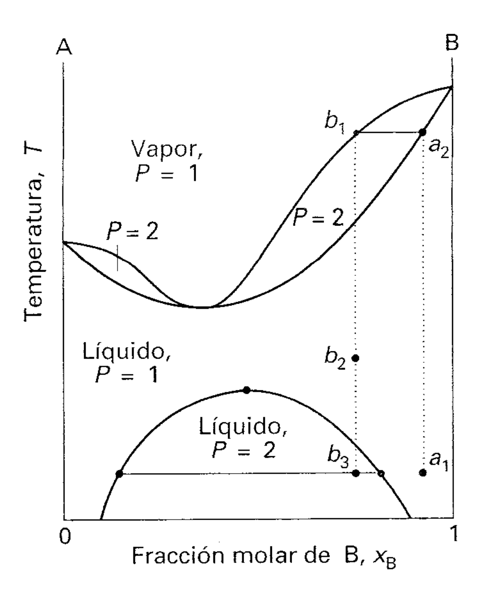
Algunos sistemas muestran una **temperatura crítica de disolución inferior**, T_{ci}, por debajo de la cual se mezclan en todas las proporciones y por encima de la cual forman dos fases.[3] Un ejemplo es el sistema agua/trietilamina (Fig. 8.23). En este caso, a bajas temperaturas los dos componentes son más miscibles debido a que forman un complejo lábil; a temperaturas elevadas el complejo se destruye y los dos componentes son menos miscibles.

Algunos sistemas presentan las dos temperaturas críticas de disolución superior e inferior. Esta situación se da debido a que, una vez se han destruido los complejos lábiles dando lugar a una miscibilidad parcial, a temperaturas elevadas el movimiento térmico vuelve a homogeneizar la mezcla, tal como ocurre normalmente con los líquidos parcialmente miscibles. El ejemplo más famoso es la nicotina y el agua, que son parcialmente miscibles entre 61°C y 210°C (Fig. 8.24).

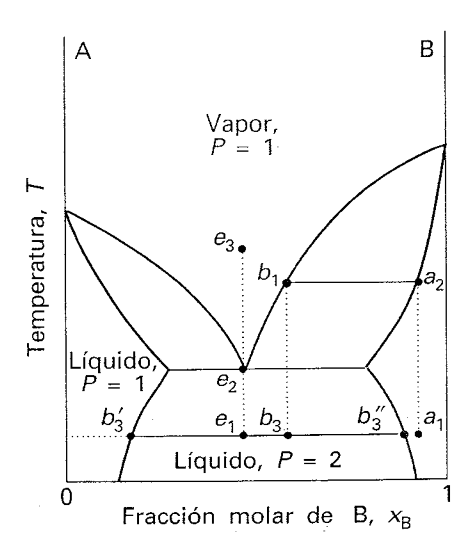
(c) Destilación de líquidos parcialmente miscibles

Consideremos un par de líquidos que son parcialmente miscibles y forman un azeotropo de bajo punto de ebullición. Esta combinación es bastante común debido a que ambas propiedades reflejan la tendencia de los dos tipos de moléculas a evitarse. Existen dos posibilida-

3 La temperatura crítica de disolución inferior se denomina también "temperatura de codisolución inferior".



8.25 Diagrama temperatura-composición de un sistema binario en el que la temperatura crítica de disolución superior es inferior al punto de ebullición a cualquier composición. La mezcla forma un azeotropo de bajo punto de ebullición.



8.26 Diagrama temperatura-composición de un sistema binario en el que la ebullición ocurre antes de que los dos líquidos sean totalmente miscibles.

des: una en la que los dos líquidos resultan totalmente miscibles antes de la ebullición; la otra en la que la ebullición se produce antes de que la mezcla sea completa.

La Figura 8.25 muestra el diagrama de fases de dos componentes que son totalmente miscibles antes de la ebullición. La destilación de una mezcla de composición a_1 da lugar a un vapor de composición b_1, que condensa en una disolución mono-fase completamente miscible en b_2. La separación de las fases se produce sólo cuando se enfría este destilado hasta un punto situado en el interior de la región de dos fases líquidas, tal como b_3. Esta descripción es aplicable sólo a la primera gota del destilado. Si la destilación continúa, la composición del líquido remanente varía. Al final, cuando toda la muestra se ha evaporado y condensado de nuevo, la composición vuelve a ser a_1.

La Figura 8.26 muestra la segunda posibilidad, en la que no existe temperatura crítica de disolución superior. El destilado obtenido a partir del líquido inicial de composición a_1 tiene una composición b_3 y es una mezcla de dos fases. Una fase tiene la composición b_3' y la otra fase b_3''.

El comportamiento de un sistema con la composición representada por la isopleta e en la Figura 8.26 es interesante. Un sistema en e_1 contiene dos fases, que persisten (pero variando las proporciones) hasta el punto de ebullición situado en e_2. El vapor de esta mezcla tiene la misma composición que el líquido (el líquido es un azeotropo). De igual forma, la condensación de un vapor de composición e_3 da un líquido de dos fases de la misma composición global. A una temperatura dada, la mezcla vaporiza y condensa como si se tratara de una única sustancia.

Ejemplo 8.3 Interpretación de un diagrama de fases

Indicar qué cambios se producen cuando se hierve una mezcla de composición $x_B = 0.95$ (a_1) en la Figura 8.27 y se condensa el vapor.

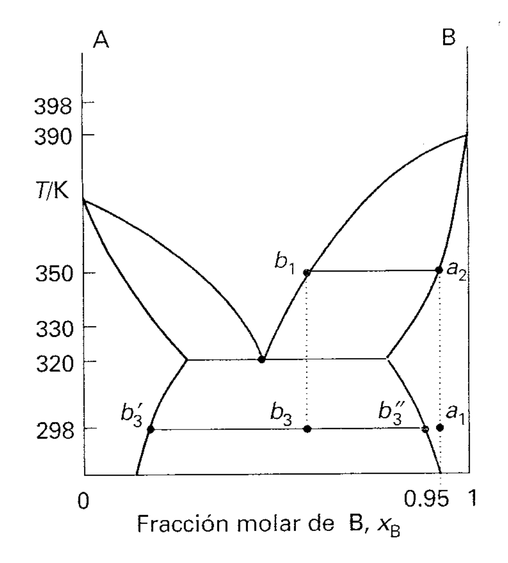
Método El área en la que se encuentra el punto nos da el número de fases; los puntos en los que la línea de conexión horizontal corta los límites de fase nos dan las composiciones de las fases; las cantidades relativas se calculan utilizando la regla de la palanca (Ec. 7).

Respuesta El punto inicial se encuentra en una región mono-fase. Cuando se calienta, la ebullición se produce a 350 K (a_2) dando lugar a un vapor de composición $x_B = 0.66$ (b_1). El líquido es más rico en B, y la última gota (de B puro) se evapora a 392 K. Por tanto, el intervalo de ebullición del liquido va desde 350 hasta 392 K. Si se extrae el vapor inicial, su composición es $x_B = 0.66$. Esta composición se mantendría si la muestra fuera suficientemente grande pero en una muestra finita se desplaza hacia valores más altos, hasta llegar a $x_B = 0.95$. Enfriar el destilado equivale a moverse hacia T inferiores sobre la isopleta de $x_B = 0.66$. A 330 K, por ejemplo, la fase líquida tiene una composición $x_B = 0.87$ y el vapor $x_B = 0.49$; sus proporciones relativas son 1:3. A 320 K la muestra es completamente líquida y contiene tres fases: el vapor y dos líquidos. Una fase líquida tiene una composición $x_B = 0.30$; las otra $x_B = 0.80$ en una relación 0.62:1. Un enfriamiento adicional lleva al sistema a la región de dos fases, de forma que a 298 K las composiciones son 0.20 y 0.90 en una relación 0.82:1. La ebullición de posteriores destilados se hace a temperaturas superiores y la composición global de los destilados es cada vez más rica en B. Cuando se ha condensado la última gota, la composición de la fase es la misma que al principio.

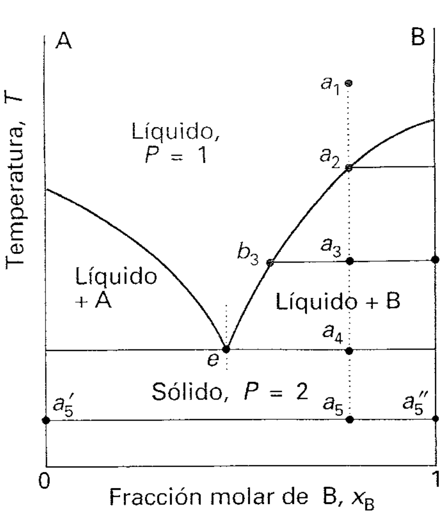
Autoevaluación 8.3 Repetir el análisis, partiendo del punto $x_B = 0.4$, $T = 298$ K

8.6 Diagramas de fases sólido-líquido

Las fases sólida y líquida pueden estar presentes en un sistema a temperaturas inferiores al punto de ebullición. Un ejemplo típico es el de un par de metales que son prácticamente inmiscibles justo hasta sus puntos de fusión (tal como ocurre con el antimonio y el bismuto).



8.27 Puntos del diagrama de la Fig. 8.26 que se analizan en el Ejemplo 8.3.



8.28 Diagrama de fases temperatura-composición de dos sólidos prácticamente inmiscibles y sus líquidos completamente miscibles. Obsérvese la similitud con la Fig. 8.26. La isopleta a través de e corresponde a la composición del eutéctico, la mezcla con menor punto de fusión.

Analicemos el comportamiento del líquido de dos componentes de composición a_1 en la Figura 8.28 al variar la temperatura. Los cambios más destacables que se producen se pueden resumir como sigue:

(1) $a_1 \rightarrow a_2$. El sistema penetra en la región de dos fases marcada "Líquido + B". Comienza a separarse sólido B puro de la disolución y el líquido resultante es más rico en A.

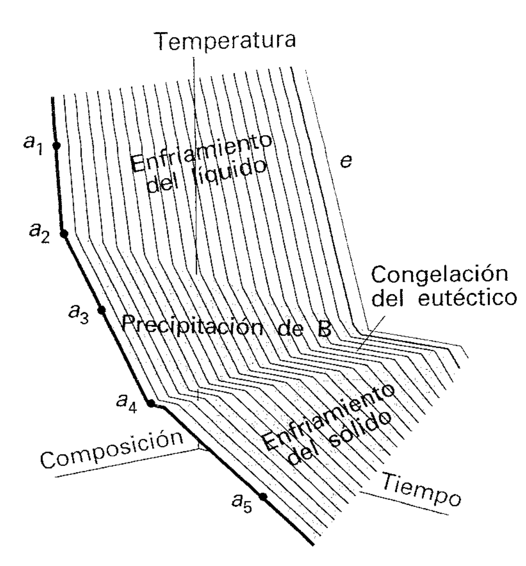
(2) $a_2 \rightarrow a_3$. Se forma más sólido, y la regla de la palanca da las cantidades relativas de sólido y líquido presentes (que están en equilibrio). En este punto hay prácticamente la misma cantidad de cada una de ellas. La fase líquida es más rica en A que antes (su composición es la indicada por b_3), ya que se ha depositado cierta cantidad de B.

(3) $a_3 \rightarrow a_4$. Al final de esta etapa, hay menos líquido que en a_3 y su composición es la indicada por e. Este líquido congela dando un sistema de dos fases formado por A y B puros.

(a) Eutécticos

La isopleta en e de la Figura 8.28 es la correspondiente a la composición del eutéctico, nombre que proviene de los términos griegos "fácilmente mezclado". Un líquido con la composición del eutéctico congela a una única temperatura, sin depósito previo de sólido A o B. Un sólido con la composición del eutéctico funde, sin modificar su composición, a una temperatura más baja que cualquier otra mezcla. Las disoluciones con composiciones a la derecha de e depositan B cuando se enfrían, y las disoluciones a la izquierda de e depositan A: sólo la mezcla eutéctica (aparte de A o B puros) solidifica a una temperatura definida ($F' = 0$ cuando $C = 2$ y $P = 3$) sin pérdida gradual de uno u otro de los componentes del líquido.

Un eutéctico de utilidad tecnológica es el hilo de estaño para soldar, que tiene una composición aproximada de un 67 % en peso de estaño y un 33 % de plomo y funde a 183°C. El eutéctico formado por un 23 % en peso de NaCl y un 77 % de H_2O funde a −21.1°C. Cuando se añade sal al hielo en condiciones isotérmicas (por ejemplo, cuando se esparce en una carretera helada) la mezcla funde si la temperatura es superior a −21.1°C (y se ha alcanzado la composición del eutéctico). Cuando se añade sal al hielo en condiciones adiabáticas (por ejemplo, cuando se añade al hielo en una cámara de vacío) el hielo funde, pero al hacerlo absorbe calor del resto de la mezcla. La temperatura del sistema desciende



8.29 Curvas de enfriamiento del sistema representado en la Fig. 8.28. En la isopleta a, la velocidad de enfriamiento disminuye en a_2 debido a que se separa B sólido de la disolución. Se produce una parada en a_4 producido por la solidificación del eutéctico. En la isopleta e del eutéctico esta parada es la más larga. La parada eutéctica vuelve a ser más corta para composiciones más allá de e (más ricas en A). Las curvas de enfriamiento se utilizan para construir el diagrama de fases.

y, si se añade suficiente sal, el enfriamiento continúa por debajo de la temperatura del eutéctico. En la mayor parte de sistemas de aleaciones binarias se forma un eutéctico que resulta fundamental para la microestructura de materiales sólidos. Aunque un sólido eutéctico es un sistema de dos fases, cristaliza en una mezcla quasi homogénea de microcristales. Las dos fases microcristalinas se pueden diferenciar mediante microscopia y técnicas estructurales como la difracción de rayos X.

El análisis térmico es un método práctico muy útil para detectar eutécticos. Podemos ver cómo se utiliza analizando la velocidad de enfriamiento a lo largo de la isopleta correspondiente a a_1 en la Figura 8.28. El líquido se enfría gradualmente hasta que se alcanza a_2, momento en que empieza a depositarse B (Fig. 8.29). El enfriamiento es ahora más lento debido a que la solidificación de B es exotérmica y lo retarda. Cuando el líquido remanente alcanza la composición del eutéctico, la temperatura permanece constante ($F' = 0$) hasta que toda la muestra ha solidificado: esta región de temperatura constante es la **parada eutéctica**. Si la composición inicial del líquido es e, el líquido se enfría gradualmente hasta la temperatura de congelación del eutéctico, momento en el que se produce una larga parada eutéctica hasta que solidifica toda la muestra (como si se tratara de la congelación de un líquido puro).

El control de las curvas de enfriamiento a distintas composiciones globales da información sobre la estructura del diagrama de fases. El límite sólido-líquido queda definido por los puntos en los que cambia la velocidad de enfriamiento. La parada eutéctica más larga da la composición del eutéctico y su temperatura de fusión.

(b) Sistemas que reaccionan

Muchas mezclas binarias reaccionan dando lugar a compuestos, algunos con tanto interés tecnológico como los semiconductores III/V del tipo arseniuro de galio, sistema que forma el compuesto GaAs. Aunque están presentes tres constituyentes, sólo hay dos componentes ya que el GaAs se forma en la reacción Ga + As $\rightleftharpoons$ GaAs. Analicemos alguna de las principales características de un sistema que forma un compuesto C y que también forma mezclas eutécticas con las especies A y B (Fig. 8.30).

Un sistema que se prepara mezclando un exceso de B con A, contiene C y el resto de B no reaccionante. Es un sistema binario B, C que supondremos que forma un eutéctico. La diferencia principal con relación al diagrama de fases del eutéctico de la Figura 8.28, radica en que ahora el diagrama de fases completo está comprimido en el intervalo de composiciones que va desde cantidades iguales de A y B ($x_B = 0.5$, marcado C en la Fig. 8.30) hasta B puro. La interpretación de la información que se extrae del diagrama se hace de la misma forma que en la Figura 8.28. El sólido que se deposita al enfriar a lo largo de la isopleta en a es el compuesto C. A temperaturas inferiores a a_4 coexisten dos fases sólidas: una es C y la otra B.

(c) Fusión incongruente

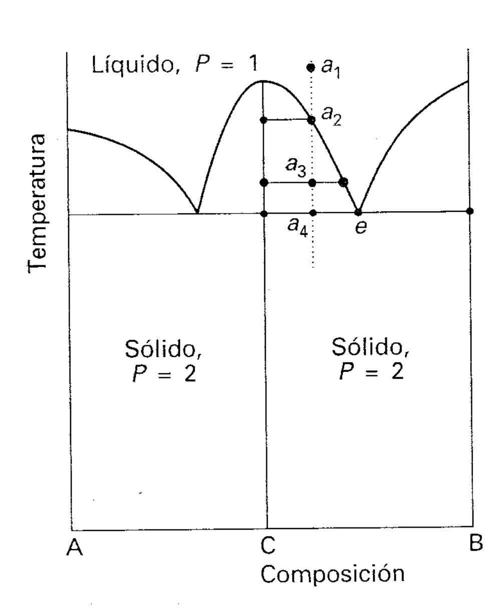
En algunos casos el compuesto C no es estable en estado líquido. Un ejemplo es la aleación Na_2K, que existe sólo en estado sólido (Fig. 8.31). Analicemos qué ocurre cuando se enfría un líquido de composición a_1:

(1) $a_1 \rightarrow a_2$. Se deposita cierta cantidad de Na sólido y el líquido remanente es más rico en K.
(2) $a_2 \rightarrow$ justo debajo de a_3. La muestra es totalmente sólida y contiene Na y Na_2K sólidos.

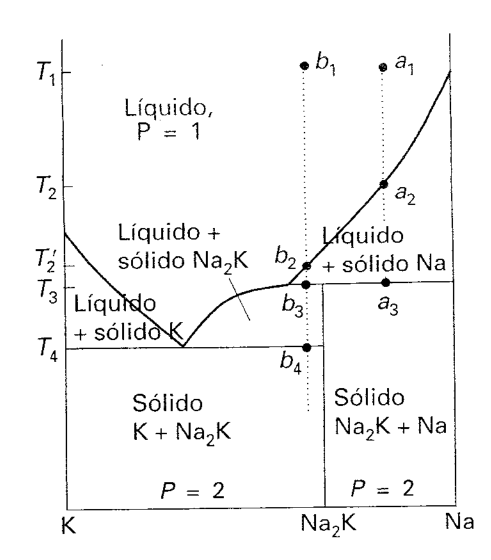
Consideremos ahora la isopleta en b_1:

(1) $b_1 \rightarrow b_2$. No se produce ningún cambio hasta que se alcanza el límite de fase en b_2, punto en el que empieza a depositarse Na sólido.
(2) $b_2 \rightarrow b_3$. Se deposita Na sólido pero en b_3 se produce la reacción de formación de Na_2K: se forma este compuesto con los átomos de K que difunden en Na sólido

En este punto la mezcla líquida Na/K está en equilibrio con una pequeña cantidad de Na_2K sólido, pero no existe compuesto líquido.



8.30 Diagrama de fases para un sistema en el que A y B reaccionan para formar un compuesto C = AB. Este diagrama parece una suma de dos versiones de la Fig. 8.28 en cada mitad del diagrama. El constituyente C es un verdadero compuesto, no una simple mezcla equimolar.



8.31 Diagrama de fases de un sistema real (sodio y potasio) parecido al de la Fig. 8.30, pero con dos diferencias. Una es que el compuesto es Na_2K, lo que correspondería a A_2B y no a AB como en la gráfica anterior. La segunda es que el compuesto existe sólo como sólido, no en forma líquida. La transformación del compuesto en su punto de fusión es un ejemplo de fusión incongruente.

(3) $b_3 \rightarrow b_4$. Si continuamos enfriando, aumenta la cantidad de compuesto sólido hasta que en b_4 el líquido alcanza la composición del eutéctico. El eutéctico solidifica dando dos fases sólidas, K y Na_2K.

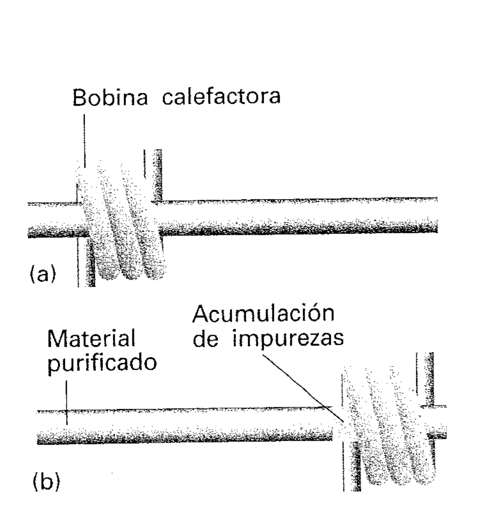
Si se recalienta el sólido, se invierte la secuencia de acontecimientos. No se forma Na_2K líquido en ninguna etapa ya que el compuesto es demasiado inestable para existir como líquido. Este comportamiento es un ejemplo de **fusión incongruente**, en donde un compuesto funde en sus componentes antes de formar él mismo una fase líquida.

8.7 Ultrapureza e impureza controlada

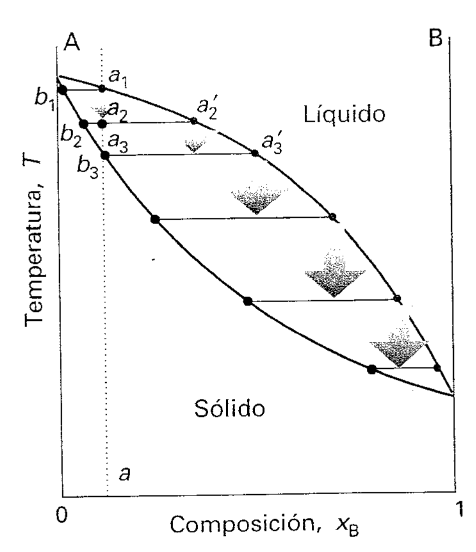
Los avances tecnológicos han generado una gran demanda de materiales de extrema pureza. Por ejemplo, dispositivos de semiconductores están formados por silicio casi perfecto o dopado con cantidades de germanio controladas con precisión. Para que estos materiales funcionen correctamente el nivel de impurezas debe mantenerse por debajo de 1 parte en 10^9 (que corresponde a un granito de sal en 5 toneladas de azúcar).

En la técnica del **refinado por zonas** *(zone refining)* la muestra se encuentra en forma de un estrecho cilindro. Se calienta una estrecha zona del cilindro (prácticamente un disco) y se la desplaza de un extremo a otro de la muestra, de forma que la zona líquida que avanza acumula las impurezas a su paso. En la práctica, se desplaza repetidas veces de un extremo a otro de la muestra un tren de zonas calientes y frías (Fig. 8.32). La zona situada al final de la muestra es el sumidero de impurezas: una vez pasado el calefactor, se enfría quedando un sólido sucio que se desecha.

La técnica utiliza las propiedades de no-equilibrio del sistema. Aprovecha que las impurezas son más solubles en la muestra fundida que en el sólido y las extrae haciendo pasar repetidas veces una zona fundida de un extremo a otro de la muestra. El diagrama de fases de la Figura 8.33 da alguna idea sobre el funcionamiento del proceso. Consideremos un líquido (representa la zona fundida) sobre la isopleta de a_1 y dejémoslo enfriar sin que toda la muestra alcance el equilibrio. Si la temperatura desciende hasta a_2 se deposita un sólido de composición b_2 y el líquido remanente (la zona sobre la que se mueve el calefactor) está en a_2'. Enfriando este líquido siguiendo la isopleta en a_2' se deposita un sólido de composición b_3 y queda líquido



8.32 Procedimiento de refinado por zonas.
(a) Inicialmente, las impurezas están uniformemente distribuidas en toda la muestra. (b) Después de que la zona fundida ha pasado a lo largo de la barra, las impurezas se han concentrado a la derecha. En la práctica, se hacen pasar una serie de zonas fundidas de izquierda a derecha a lo largo de la barra.



8.33 Se puede utilizar un diagrama binario temperatura-composición para analizar el refinado por zonas, como se explica en el texto.

de composición a'_3. El proceso continúa hasta que la última gota de líquido que solidifica está muy contaminada con B. Tenemos muchas pruebas cotidianas de líquidos con impurezas que congelan de esta manera. Por ejemplo, un cubito de hielo es transparente cerca de la superficie pero es bastante opaco en su interior: el agua utilizada para hacer cubitos normalmente contiene aire disuelto; la congelación tiene lugar desde el exterior, de forma que se acumula aire en la fase líquida que se retrae. El aire no puede escapar del interior del cubito y cuando éste se congela completamente queda formando una "neblina" de diminutas burbujas.

Una modificación del refinado por zonas es el **nivelado por zonas** *(zone levelling)*. Se utiliza para introducir impurezas de forma controlada (por ejemplo, de indio en germanio). Una muestra rica en el dopante requerido se coloca en contacto con la muestra problema y se funde. Entonces se arrastra la zona repetidas veces a lo largo de la muestra en ambas direcciones, con lo que se consigue una distribución uniforme de la impureza depositada.

Ideas clave

Fases, componentes y grados de libertad

8.1 Definiciones
- ☐ fase
- ☐ constituyente
- ☐ componente
- ☐ varianza
- ☐ grado de libertad

8.2 La regla de las fases
- ☐ regla de las fases (1)
- ☐ aplicación de la regla de las fases a sistemas de un componente
- ☐ análisis térmico
- ☐ estudios a elevadas presiones

Sistemas de dos componentes

8.3 Diagramas de presión de vapor
- ☐ presión de vapor de una mezcla (2, 3)
- ☐ composición del vapor (5)
- ☐ presión de vapor total de una mezcla (6)
- ☐ composición global e interpretación de diagramas de fases
- ☐ isopleta
- ☐ línea de conexión
- ☐ regla de la palanca (7)

8.4 Diagramas temperatura-composición
- ☐ diagrama temperatura-composición
- ☐ destilación fraccionada
- ☐ plato teórico
- ☐ azeotropos y su efecto sobre la destilación
- ☐ comportamiento de líquidos inmiscibles
- ☐ destilación por arrastre

8.5 Diagramas de fases líquido-líquido
- ☐ líquidos parcialmente miscibles
- ☐ separación de fases e interpretación de un diagrama de fases líquido-líquido
- ☐ temperatura crítica de disolución superior
- ☐ temperatura crítica de disolución inferior
- ☐ interpretación de la destilación de líquidos parcialmente miscibles en función de diagramas de fases

8.6 Diagramas de fases sólido-líquido
- ☐ interpretación de los diagramas de fases sólido-líquido
- ☐ composición del eutéctico
- ☐ parada eutéctica
- ☐ curva de enfriamiento
- ☐ efecto de las reacciones sobre la forma de los diagramas de fases
- ☐ fusión incongruente

8.7 Ultrapureza e impureza controlada
- ☐ refinado por zonas
- ☐ nivelado por zonas

Lecturas adicionales

Artículos de interés general

M. Zhao, Z. Wang y L. Xiao, Determining the number of independent components by Brinkley's method. *J. Chem. Educ.* **69**, 539 (1992).

R.J. Stead y K. Stead, Phase diagrams for ternary liquid systems. *J. Chem. Educ.* 67, 385 (1990).

J. Kochansky, Liquid systems with more than two immiscible phases. *J. Chem. Educ.* **68**, 655 (1991).

N.K. Kildahl, Journey around a phase diagram. *J. Chem. Educ.* **71**, 1052 (1994).

R. Battino, The critical point and the number of degrees of freedom. *J. Chem. Educ.* **68**, 276 (1991).

A. Jayaraman, The diamond-anvil high-pressure cell. *Scientific American* 250(4), 42 (1984).

W.B. Daniels, High-pressure techniques. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **7**, 495. VCH, New York (1995).

A.D. Pelton, Phase equilibria. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **13**, 297. VCH, New York (1995).

J. Zhou, W.S.W. Ho y N.N. Li, Separation processes. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **17**, 599. VCH, New York (1996).

Textos y fuentes de datos e información

S.I. Sandler, *Chemical and engineering thermodynamics*. Wiley, New York (1989).

A. Alper, *Phase diagrams*, vols. 1, 2 y 3. Academic Press, New York (1970).

A. Reisman, *Phase equilibria*. Academic Press, New York (1970).

J. Wisniak, *Phase diagrams: a literature source book*. Elsevier, Amsterdam (1981-86).

S.I. Sandler, *Models for thermodynamic and phase equilibria*. Marcel Dekker, New York (1994).

Ejercicios

8.1 (a) A 90°C la presión de vapor del metilbenceno es 400 Torr y la del 1,2-dimetilbenceno es 150 Torr. ¿Cuál es la composición de una mezcla líquida que hierve a 90°C cuando la presión es de 0.50 atm? ¿Cuál es la composición del vapor producido?

8.1 (b) A 90°C la presión de vapor del 1,2-dimetilbenceno es 20 kPa y la del 1,3-dimetilbenceno es 18 kPa. ¿Cuál es la composición de una mezcla líquida que hierve a 90°C cuando la presión es de 19 kPa? ¿Cuál es la composición del vapor producido?

8.2 (a) La presión de vapor del líquido A puro a 300 K es 575 Torr y la del líquido B puro es 390 Torr. Estos dos compuestos forman mezclas ideales líquida y gas. Se estudia la composición de equilibrio de una mezcla para la que la fracción molar de A en el vapor es 0.350. Calcular la presión total del vapor y la composición de la mezcla líquida.

8.2 (b) La presión de vapor del líquido A puro a 293 K es 68.8 kPa y la del líquido B puro es 82.1 kPa. Estos dos compuestos forman mezclas ideales líquida y gas. Se estudia la composición de equilibrio de una mezcla para la que la fracción molar de A en el vapor es 0.612. Calcular la presión total del vapor y la composición de la mezcla líquida.

8.3 (a) Se ha hallado que el punto de ebullición de una disolución binaria de A y B con $x_A = 0.6589$ es 88°C. A esta temperatura las presiones de vapor de A y B puros son 957.0 Torr y 379.5 Torr, respectivamente. (a) ¿Es ideal esta disolución? (b) ¿Cuál es la composición inicial del vapor en contacto con la disolución?

8.3 (b) Se ha hallado que el punto de ebullición de una disolución binaria de A y B con $x_A = 0.4217$ es 96°C. A esta temperatura las presiones de vapor de A y B puros son 110.1 kPa y 94.93 kPa, respectivamente. (a) ¿ Es ideal esta disolución? (b) ¿Cuál es la composición inicial del vapor en contacto con la disolución?

8.4 (a) El dibromoeteno (DE, $p^*_{DE} = 172$ Torr a 358 K) y el dibromopropeno (DP, $p^*_{DP} = 128$ Torr a 358 K) forman una disolución quasi ideal. Si $z_{DE} = 0.60$, ¿cuál es (a) p_{total} cuando todo el sistema es líquido, (b) la composición del vapor cuando el sistema es prácticamente todo líquido?

8.4 (b) El benceno y el tolueno forman disoluciones quasi ideales. A 20°C las presiones de vapor del benceno y el tolueno puros son 74 Torr y 22 Torr, respectivamente. Se hace hervir una disolución que contiene 1.00 mol de cada componente disminuyendo la presión externa por debajo de la presión de vapor. Calcular (a) la presión cuando comienza la ebullición, (b) la composición de cada componente en el vapor y (c) la presión de vapor cuando únicamente quedan unas pocas gotas de líquido. Suponer que la velocidad de vaporización es lo suficientemente lenta como para que la temperatura permanezca constante a 20°C

8.5 (a) Se han obtenido los siguientes datos de temperatura/composición de una mezcla de octano (O) y metilbenceno (M) a 760 Torr, siendo x la fracción molar en el líquido e y la fracción molar en el vapor en el equilibrio.

θ/°C	110.9	112.0	114.0	115.8	117.3	119.0	121.1	123.0
x_M	0.908	0.795	0.615	0.527	0.408	0.300	0.203	0.097
y_M	0.923	0.836	0.698	0.624	0.527	0.410	0.297	0.164

Los puntos de ebullición de M y O son 110.6°C y 125.6°C, respectivamente. Dibujar el diagrama temperatura-composición de la mezcla. ¿Cuál es la composición del vapor en equilibrio con el líquido de composición (a) $x_M = 0.250$ y (b) $x_O = 0.250$?

8.5 (b) Se han obtenido los siguientes datos de temperatura/composición de una mezcla de dos líquidos A y B a 1.00 atm, siendo x la fracción molar en el líquido e y la fracción molar en el vapor en el equilibrio.

θ/°C	125	130	135	140	145	150
x_A	0.91	0.65	0.45	0.30	0.18	0.098
y_A	0.99	0.91	0.77	0.61	0.45	0.25

Los puntos de ebullición de A y B son 124°C y 125°C, respectivamente. Dibujar el diagrama temperatura-composición de la mezcla. ¿Cuál es la composición del vapor en equilibrio con el líquido de composición (a) $x_A = 0.50$ y (b) $x_B = 0.33$?

8.6 (a) Establecer el número de componentes de los siguientes sistemas. (a) NaH_2PO_4 en agua en equilibrio con vapor de agua sin tener en cuenta la ionización de la sal. (b) El mismo, pero teniendo en cuenta la ionización de la sal.

8.6 (b) Establecer el número de componentes del sistema $AlCl_3$ disuelto en agua, teniendo en cuenta que se produce la hidrólisis y la precipitación de $Al(OH)_3$.

8.7 (a) Cuando se calientan, los cristales azules de $CuSO_4{\cdot}5H_2O$ liberan su agua de hidratación. ¿Cuántas fases y componentes están presentes en un recipiente con sal previamente vacío cuando se calienta?

8.7 (b) El cloruro amónico, NH_4Cl, se descompone cuando se calienta. (a) ¿Cuántos componentes y fases hay cuando se calienta la sal en un recipiente previamente vacío? (b) Supongamos ahora que hay también amoniaco en exceso ¿Cuántos componentes y fases hay?

8.8 (a) En un recipiente cerrado hay una disolución saturada de Na_2SO_4, con exceso de sólido, en equilibrio con su vapor. (a) ¿Cuántas fases y componentes hay? (b) ¿Cuál es la varianza (el número de grados de libertad) del sistema? Identificar las variables independientes.

8.8 (b) Suponer que la disolución citada en el Ejercicio 8.8a no está saturada. (a) ¿Cuántas fases y componentes hay? (b) ¿Cuál es la varianza (el número de grados de libertad) del sistema? Identificar las variables independientes.

8.9 (a) Dibujar los diagramas de fases de los siguientes tipos de sistemas. Nombrar las regiones e intersecciones de los diagramas, indicando qué materiales (posiblemente compuestos o azeotropos) aparecen y si son sólidos, líquidos o gases. (a) Un componente; diagrama presión-temperatura; densidad del líquido mayor que la del sólido. (b) Dos componentes, dia-

grama sólido-líquido, temperatura-composición; se forma un compuesto AB que funde congruentemente; solubilidad sólido-sólido despreciable.

8.9 (b) Dibujar los diagramas de fases de los siguientes tipos de sistemas. Nombrar las regiones e intersecciones de los diagramas, indicando qué materiales (posiblemente compuestos o azeotropos) aparecen y si son sólidos, líquidos o gases. (a) Dos componentes, diagrama sólido-líquido, temperatura-composición; se forma un compuesto AB_2 que funde incongruentemente; solubilidad sólido-sólido despreciable. (b) Dos componentes, diagrama líquido-vapor, temperatura-composición; formación de un azeotropo a $x_B = 0.333$; miscibilidad completa.

8.10 (a) Identificar las regiones del diagrama de fases de la Fig. 8.34. Establecer qué sustancias (si son compuestos dar su fórmula) existen en cada región. Marcar cada sustancia en cada región como sólido, líquido o gas.

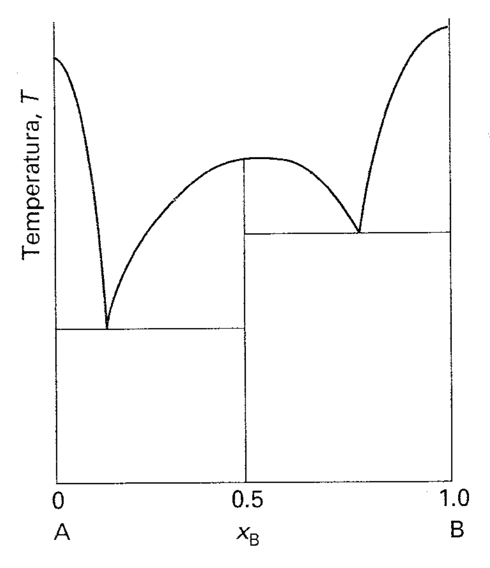


Fig. 8.34

8.10 (b) Identificarr las regiones del diagrama de fases de la Fig. 8.35. Establecer qué sustancias (si son compuestos dar su fórmula) existen en cada región. Marcar cada sustancia en cada región como sólido, líquido o gas.

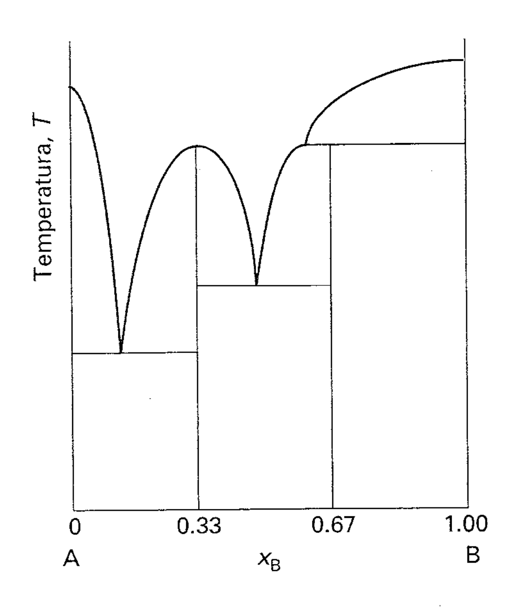


Fig. 8.35

8.11 (a) El metiletil éter (A) forma un compuesto con el diborano (B) que funde a 133 K. El sistema presenta dos eutécticos, uno del 25 % molar en B a 123 K y el segundo del 90 % molar en B a 104 K, respectivamente. Los puntos de fusión de A y B puros son 131 K y 110 K. Dibujar el diagrama de fases del sistema. Considerar despreciable la solubilidad sólido-sólido.

8.11 (b) Dibujar el diagrama de fases del sistema NH_3/N_2H_4 sabiendo que no se forma ningún compuesto entre ambas sustancias, que el NH_3 congela a −78°C y el N_2H_4 lo hace a +2°C y que se forma un eutéctico a la fracción molar de N_2H_4 de 0.07 que funde a −80°C.

8.12 (a) La Figura 8.36 muestra el diagrama de fases de dos líquidos parcialmente miscibles que podrían ser agua (A) y 2-metil-1-propanol (B). Describir qué se observará cuando se caliente una mezcla de composición $x_B = 0.8$, indicando en cada etapa el número, la composición y las cantidades relativas de las fases presentes.

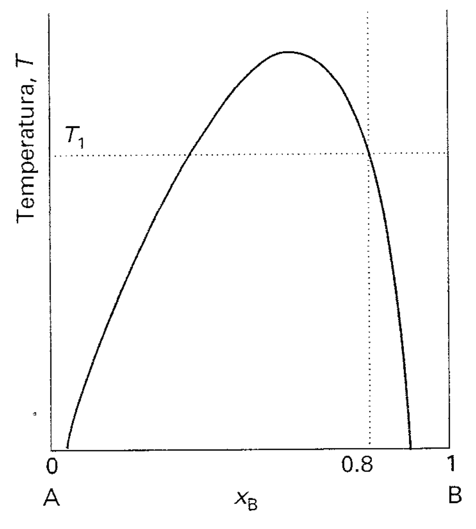


Fig. 8.36

8.12 (b) La Figura 8.37 es el diagrama de fases de la plata y el estaño. Marcar las regiones y describir qué se observará cuando se enfríen hasta 200 K los líquidos de composiciones *a* o *b*.

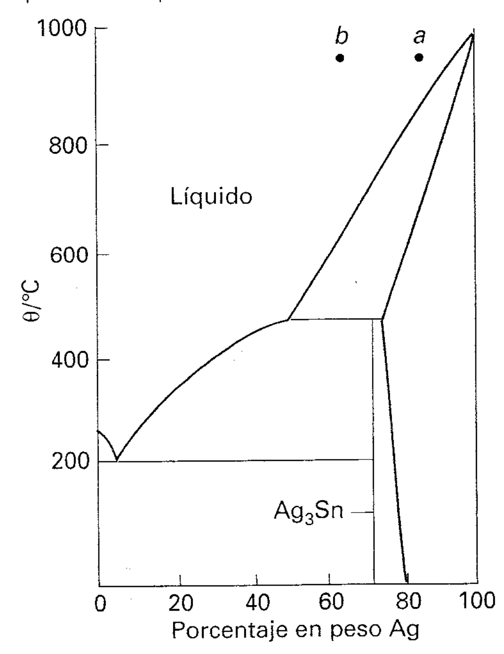


Fig. 8.37

8.13 (a) Señalar qué característica indica fusión incongruente en el diagrama de fases de la Fig. 8.38. ¿Cuál es la composición del eutéctico y a qué temperatura funde?

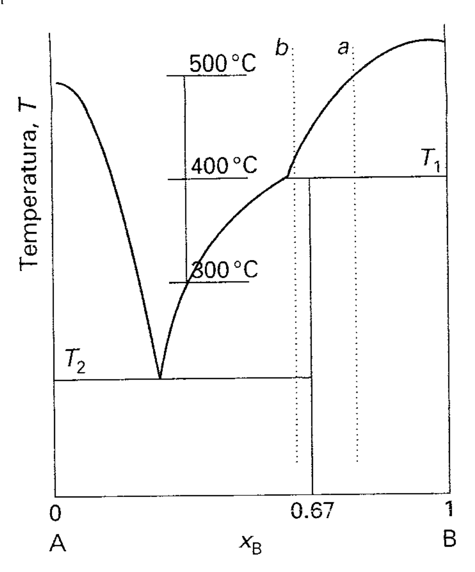


Fig. 8.38

8.13 (b) Señalar qué característica indica fusión incongruente en el diagrama de fases de la Fig. 8.39. ¿Cuál es la composición del eutéctico y a qué temperatura funde?

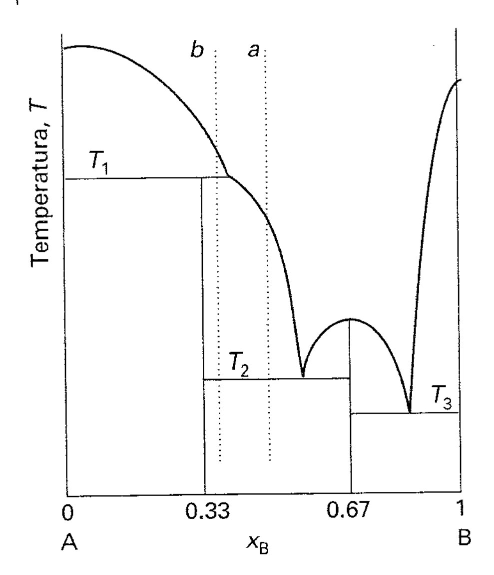


Fig. 8.39

8.14 (a) Dibujar las curvas de enfriamiento de las isopletas *a* y *b* de la Fig. 8.38.

8.14 (b) Dibujar las curvas de enfriamiento de las isopletas *a* y *b* de la Fig. 8.39.

8.15 (a) Utilizar el diagrama de fases de la Fig. 8.37 para establecer (a) la solubilidad de la Ag en Sn a 800°C, (b) la solubilidad de Ag_3Sn en Ag a 460°C y (c) la solubilidad de Ag_3Sn en Ag a 300°C.

8.15 (b) Utilizar el diagrama de fases de la Fig. 8.38 para establecer (a) la solubilidad de B en A a 500°C, (b) la solubilidad de AB_2 en A a 390°C y (c) la solubilidad de AB_2 en B a 300°C.

8.16 (a) La Figura 8.40 muestra los diagramas de fases empíricos de la disolución quasi ideal de hexano y heptano. (a) Marcar qué fases hay presentes en cada una de las regiones de los diagramas. (b) Estimar el valor de la presión de vapor a 70°C de una disolución que contiene 1 mol de hexano y de heptano, justo en el momento en que se inicia la vaporización al disminuir la presión externa. (c) ¿Cuál es la presión de vapor de la disolución a 70°C cuando únicamente queda una gota de líquido? (d) A partir de las figuras estimar la fracción molar de hexano en las fases líquida y vapor en las condiciones del apartado (b). (e) ¿Cuáles son las fracciones molares en las condiciones del apartado (c)? (f) A 85°C y 760 Torr, ¿cuáles son las cantidades de sustancia en las fases líquida y vapor cuando $z_{\text{Heptano}} = 0.40$?

8.16 (b) El tetrafluoruro de uranio y el tetrafluoruro de circonio funden a 1035°C y 912°C, respectivamente. Forman una serie continua de disoluciones sólidas con una temperatura de fusión mínima de 765°C a una composición $x(ZrF_4) = 0.77$. A 900°C, la disolución líquida de composición $x(ZrF_4) = 0.28$ está en equilibrio con una disolución sólida de composición $x(ZrF_4) = 0.14$. A 850°C las dos composiciones son 0.87 y 0.90, respectivamente. Dibujar el diagrama de fases de este sistema e indicar qué se observa cuando se enfría lentamente un líquido de composición $x(ZrF_4) = 0.40$ desde 900°C hasta 500°C.

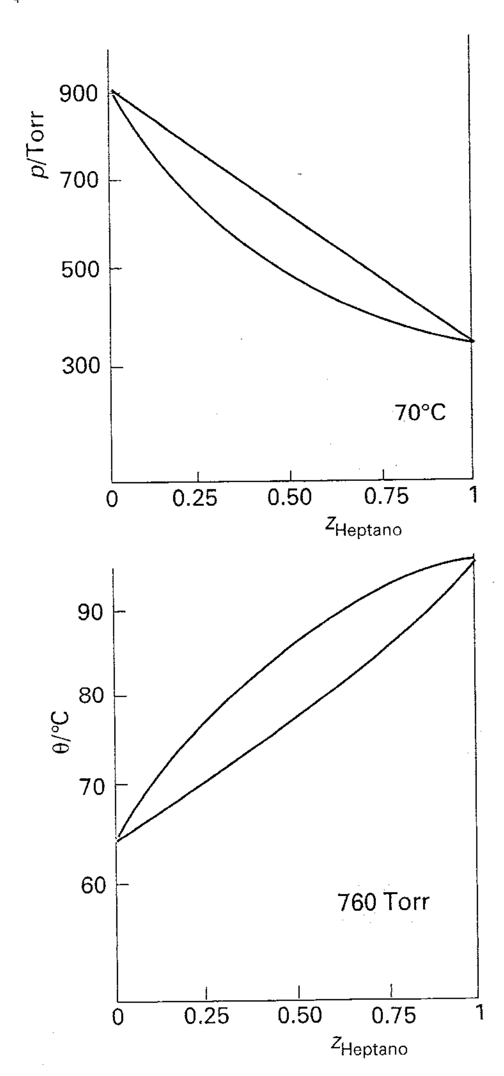


Fig. 8.40

8.17 (a) El metano (punto de fusión 91 K) y el tetrafluorometano (punto de fusión 89 K) no son capaces de formar disoluciones sólidas y, en estado líquido, son sólo parcialmente miscibles. La temperatura crítica superior de la mezcla es 94 K a $x(CF_4) = 0.43$ y la temperatura del eutéctico es 84 K a $x(CF_4) = 0.88$. A 86 K, la fase en equilibrio con la disolución rica en tetrafluorometano cambia de metano sólido a líquido rico en metano. A esta temperatura, las dos disoluciones líquidas que están en equilibrio tienen las composiciones $x(CF_4) = 0.10$ y $x(CF_4) = 0.80$. Dibujar el diagrama de fases.

8.17 (b) Describir los cambios de fase que se producen cuando se enfría una mezcla líquida de 4.0 moles de B_2H_6 (punto de fusión 131 K) y 1.0 mol de CH_3OCH_3 (punto de fusión 135 K) desde 140 K hasta 90 K. Estas sustancias forman un compuesto $(CH_3)_2OB_2H_6$ que funde congruentemente a 133 K. El sistema presenta un eutéctico a $x(B_2H_6) = 0.25$ y 123 K y otro a $x(B_2H_6) = 0.90$ y 104 K.

8.18 (a) Utilizando la información del Ejercicio 8.17b, dibujar las curvas de enfriamiento de las mezclas líquidas de $x(B_2H_6)$ (a) 0.10, (b) 0.30, (c) 0.50, (d) 0.80 y (e) 0.95.

8.18 (b) Utilizando la información del Ejercicio 8.17a, dibujar las curvas de enfriamiento de las mezclas líquidas de $x(CF_4)$ (a) 0.10, (b) 0.30, (c) 0.50, (d) 0.80 y (e) 0.95.

8.19 (a) El hexano y el perfluorohexano muestran miscibilidad parcial por debajo de 22.70°C. La concentración crítica a la temperatura crítica superior es $x = 0.355$, siendo x la fracción molar de C_6F_{14}. A 22.0°C las dos disoluciones en equilibrio tienen $x = 0.24$ y $x = 0.48$, respectivamente, y a 21.4°C las fracciones molares son 0.22 y 0.51. Dibujar el diagrama de fases. Describir los cambios de fase que se producen cuando se añade perfluorohexano a una cantidad fija de hexano a una temperatura de (a) 23°C y (b) 22°C.

8.19 (b) Dos líquidos A y B muestran miscibilidad parcial por debajo de 52.4°C. La concentración crítica a la temperatura crítica superior es $x = 0.459$, siendo x la fracción molar de A. A 40.0°C las dos disoluciones en equilibrio tienen $x = 0.22$ y $x = 0.60$, respectivamente, y a 42.5°C las fracciones molares son 0.24 y 0.48. Dibujar el diagrama de fases. Describir los cambios de fase que se producen cuando se añade B a una cantidad fija de A a (a) 48°C y (b) 52.4°C.

Problemas

Problemas numéricos

8.1 El compuesto *p*-azoxianisol forma un cristal líquido. Se introducen 5.0 g de dicho compuesto en estado sólido en un tubo que posteriormente se sella haciendo previamente el vacío. Utilizar la regla de las fases para probar que el sólido fundirá a una temperatura definida y que la fase cristal líquido sufrirá una transición a una fase líquida normal también a una temperatura definida.

8.2 Los óxidos de magnesio y de níquel resisten temperaturas elevadas. Sin embargo, funden cuando la temperatura es suficientemente elevada, lo que hace que el comportamiento de mezclas de ambos sea de considerable interés en la industria de materiales cerámicos. Dibujar el diagrama temperatura-composición del sistema utilizando los datos recogidos en la siguiente tabla, donde x es la fracción molar de MgO en el sólido e y es su fracción molar en el líquido.

θ/°C	1960	2200	2400	2600	2800
x	0	0.35	0.60	0.83	1.00
y	0	0.18	0.38	0.65	1.00

Establecer (a) el punto de fusión de una mezcla en la que $x = 0.30$, (b) la composición de la mezcla y la proporción de las fases presentes cuando se calienta un sólido que tiene una composición $x = 0.30$ a 2200°C, (c) la temperatura a la que empezará a solidificar un líquido que tiene una composición $y = 0.70$.

8.3 El diagrama de fases de bismuto-cadmio tiene considerable interés en metalurgia y su forma general se puede estimar a partir de expresiones del descenso del punto de congelación. Construir el diagrama utilizando los siguientes datos: $T_f(\text{Bi}) = 544.5$ K, $T_f(\text{Cd}) = 594$ K, $\Delta_{fus}H(\text{Bi}) = 10.88$ kJ mol^{-1}, $\Delta_{fus}H(\text{Cd}) = 6.07$ kJ mol^{-1}. Los metales son insolubles mutuamente en estado sólido. Utilizar el diagrama de fases para indicar qué se observará cuando se enfríe lentamente un líquido de composición $x(\text{Bi}) = 0.70$ desde 550 K. ¿Cuáles son las cantidades relativas de líquido y sólido a (a) 460 K y (b) 350 K? Dibujar la curva de enfriamiento de la mezcla.

8.4 El fósforo y el azufre forman una serie de compuestos binarios. Los mejor caracterizados son P_4S_3, P_4S_7 y P_4S_{10}, compuestos que funden congruentemente. Suponiendo que sólo existen estos tres compuestos binarios de ambos elementos, (a) dibujar un esquema del diagrama de fases de P/S. Marcar cada región del diagrama con la sustancia que existe en ella e indicar su fase. Representar x_S en el eje horizontal indicando los valores numéricos de x_S que corresponden a los compuestos. El punto de fusión del fósforo puro es 44°C y el del azufre puro es 119°C. (b) Dibujar la curva de enfriamiento de una mezcla de composición $x_S = 0.28$. Suponer que existe un eutéctico de $x_S = 0.2$ y suponer despreciable la solubilidad sólido-sólido.

8.5 La tabla de la página siguiente recoge las temperaturas de cambio y parada encontradas en las curvas de enfriamiento de dos metales A y B. Construir un diagrama de fases consistente con los datos de esas curvas. Identificar las regiones del diagrama, estableciendo qué fases y sustancia hay presentes. Dar la fórmula probable de cualquier compuesto que se forme.

$100x_B$	θ_{cambio} / °C	$\theta_{parada,1}$ / °C	$\theta_{parada,2}$ / °C
0		1100	
10.0	1060	700	
20.0	1000	700	
30.0	940	700	400
40.0	850	700	400
50.0	750	700	400
60.0	670	400	
70.0	550	400	
80.0		400	
90.0	450	400	
100.0		500	

8.6 Analicemos el diagrama de fases de la Fig. 8.41 que representa un equilibrio sólido-líquido. Identificar todas las regiones del diagrama, indicando las especies químicas que existen en cada región y sus fases. Indicar el número de especies y fases presentes en los puntos *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *g* y *k* del diagrama. Dibujar las curvas de enfriamiento para las composiciones x_B = 0.16, 0.23, 0.57, 0.67 y 0.84.

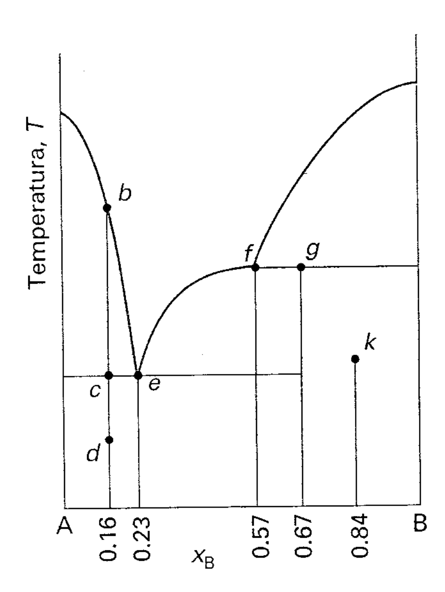


Fig. 8.41

8.7 Se han preparado diferentes disoluciones de 3-metilfenilamina (MP) en glicerol y se han calentado a temperaturas superiores a la ambiente. La mezcla se enturbia a θ_1 y vuelve a ser transparente a θ_2. Dibujar el diagrama de fases utilizando los siguientes datos y hallar las temperaturas críticas superior e inferior.

%	18	20	40	60	80	85
θ_1/°C	48	18	8	10	19	25
θ_2/°C	53	90	120	118	83	53

% indica a porcentaje en peso de MP. Indicar qué ocurre si se añaden gotas de MP a glicerol a 60°C. Identificar el número de fases presentes a cada composición y sus cantidades relativas.

8.8 Dibujar el diagrama de fases del sistema Mg/Cu utilizando la siguiente información: θ_f(Mg) = 648°C, θ_f(Cu) = 1085°C; se forman dos compuestos intermetálicos con $\theta_f(MgCu_2)$ = 800°C y $\theta_f(Mg_2Cu)$ = 580°C; existen eutécticos cuya composición en % en peso de Mg y temperatura de fusión son: 10 % (690°C), 33 % (560°C) y 65 % (380°C). Se prepara en un crisol una aleación Mg/Cu que contiene un 25 % en peso de Mg y se calienta hasta 800°C en atmósfera inerte. Describir qué se observará si se enfría lentamente la mezcla hasta temperatura ambiente. Especificar la composición y las cantidades relativas de las fases y dibujar la curva de enfriamiento.

8.9 El cloruro de hierro (II) (punto de fusión 677°C) y el cloruro potásico (punto de fusión 776°C) forman los compuestos $KFeCl_3$ y K_2FeCl_4 a temperaturas elevadas. $KFeCl_3$ funde de forma congruente a 380°C y K_2FeCl_4 lo hace de forma incongruente a 399°C. Se forman eutécticos de composición x = 0.38 (punto de fusión 351°C) y x = 0.54 (punto de fusión 393°C), siendo x la fracción molar de $FeCl_2$. La curva de solubilidad del KCl corta la curva del K_2FeCl_4 en x = 0.34. Dibujar el diagrama de fases. Identificar las fases que están en equilibrio cuando se enfría una mezcla de composición x = 0.36 desde 400°C hasta 300°C.

Problemas teóricos

8.10 Demostrar que dos fases están en equilibrio térmico sólo si sus temperaturas son iguales.

8.11 Demostrar que dos fases están en equilibrio mecánico sólo si sus presiones son iguales.

Problemas adicionales propuestos por Carmen Giunta y Charles Trapp

8.12 El 1-butanol y el clorobenceno forman un azeotropo de bajo punto de ebullición. En la siguiente tabla se recogen datos de la fracción molar de 1-butanol en las fases líquido (x) y vapor (y) a 1.000 atm a una serie de temperaturas de ebullición [H. Artigas, C. Lafuente, P. Cea, F.M. Royo y J.S. Urieta, *J. Chem. Eng. Data*, **42**, 132 (1997)].

T/K	396.57	393.94	391.60	390.15	389.03	388.66	388.57
x	0.1065	0.1700	0.2646	0.3687	0.5017	0.6091	0.7171
y	0.2859	0.3691	0.4505	0.5138	0.5840	0.6409	0.7070

El clorobenceno puro hierve a 404.86 K. (a) A partir de los datos, construir la parte rica en clorobenceno del diagrama de fases. (b) Estimar la temperatura a la que empieza a hervir la mezcla cuya fracción molar en 1-butanol es 0.300. (c) Indicar las composiciones y las cantidades relativas de las dos fases presentes cuando se calienta hasta 393.94 K una disolución que inicialmente es 0.300 en 1-butanol.

8.13 El dióxido de carbono a presión elevada se utiliza para separar varios compuestos en aceite de cítricos. En la tabla siguiente se recogen datos de la fracción molar de CO_2 en el líquido (x) y vapor (y) a 323.2 K a diferentes presiones [Y. Iwai, T. Morotomi, K. Sakamoto, Y. Koga y Y. Arai, *J. Chem. Eng. Data* **41**, 951 (1996)].

p/MPa	3.94	6.02	7.97	8.94	9.27
x	0.2873	0.4541	0.6650	0.7744	0.8338
y	0.9982	0.9980	0.9973	0.9958	0.9922

(a) Representar la parte del diagrama de fases a la que corresponden estos datos. (b) Identificar las composiciones y las cantidades relativas de las dos fases presentes después de comprimir a 323.2 K hasta 6.02 MPa una mezcla equimolar de gas.

8.14 An *et al*, han investigado la curva de coexistencia de la *N,N*-dimetilacetamida y del heptano [X. An, H. Zhao, F. Fuguo y W. Shen, *J. Chem. Thermodynamics* **28**, 1221 (1996)]. En la tabla siguiente se recogen datos de las fracciones molares de la *N,N*-dimetilacetamida en las fases superior (x_1) e inferior (x_2) de una región de dos fases, en función de la temperatura.

T/K	309.820	309.422	309.031	308.006	306.686
x_1	0.473	0.400	0.371	0.326	0.293
x_2	0.529	0.601	0.625	0.657	0.690
T/K	304.553	301.803	299.097	296.000	294.534
x_1	0.255	0.218	0.193	0.168	0.157
x_2	0.724	0.758	0.783	0.804	0.814

(a) Representar el diagrama de fases. (b) Identificar las proporciones y composiciones de las dos fases que se forman al mezclar 0.750 moles de *N,N*-dimetilacetamida y 0.250 moles de heptano a 296.0 K. ¿A qué temperatura ha de calentarse la mezcla para formar una mezcla mono-fase?

8.15 Se han obtenido los siguientes datos de las composiciones del equilibrio líquido-vapor del nitrógeno y oxígeno a 100 kPa.

T/K	77.3	78	80	82	84	86	88	90.2
$x(O_2)$	0	10	34	54	70	82	92	100
$y(O_2)$	0	2	11	22	35	52	73	100
$p^*(O_2)$ / Torr	154	171	225	294	377	479	601	760

Representar los datos en un diagrama temperatura-composición y, calculando los coeficientes de actividad del O_2 a cada composición, indicar hasta qué punto se ajustan a lo que cabría esperar para una disolución ideal.

9 Equilibrio químico

Reacciones químicas espontáneas

9.1 El mínimo de energía de Gibbs

La respuesta del equilibrio a las condiciones

9.2 Cómo responde el equilibrio a las variaciones de presión

9.3 La respuesta del equilibrio a las variaciones de temperatura

Aplicación a sistemas escogidos

9.4 Extracción de metales a partir de sus óxidos

9.5 Ácidos y bases

9.6 Actividad biológica: la termodinámica del ATP

Ideas clave

Lecturas adicionales

Ejercicios

Problemas

Este capítulo desarrolla el concepto de potencial químico y muestra cómo se puede utilizar para establecer la composición de equilibrio de las reacciones químicas. La concentración de equilibrio corresponde a un mínimo en la representación de la energía de Gibbs frente al avance de la reacción, y la localización de este mínimo nos permite establecer la relación entre la constante de equilibrio y la energía de Gibbs de reacción estándar. La formulación termodinámica del equilibrio nos permite evaluar cuantitativamente el efecto de los cambios de presión y temperatura. La sección final del capítulo aplica la información a tres tipos de equilibrio importantes.

Las reacciones químicas evolucionan hacia un equilibrio dinámico en el que están presentes los reactivos y los productos, pero que no tiene tendencia a experimentar un nuevo cambio neto. En algunos casos, la concentración de productos en la mezcla de equilibrio es mucho mayor que la concentración de reactivos no consumidos y, a efectos prácticos, se puede considerar que la reacción es "completa". Sin embargo, en muchos sistemas importantes la mezcla de equilibrio contiene significativas concentraciones de reactivos y productos. En este capítulo utilizamos la termodinámica para predecir la composición de equilibrio bajo cualquier condición de reacción.

Reacciones químicas espontáneas

Hemos visto que, a temperatura y presión constantes, el cambio espontáneo se produce en la dirección que conlleva una disminución de la energía de Gibbs, G. Esta afirmación es totalmente general y en este capítulo aplicaremos la idea al estudio de las reacciones.

9.1 El mínimo de energía de Gibbs

Se localiza la composición de equilibrio de una mezcla reaccionante calculando su energía de Gibbs e identificando la composición que corresponde al mínimo de G.

(a) Energía de Gibbs de reacción

Empecemos con el equilibrio químico más simple: $A \rightleftharpoons B$. Aunque esta reacción parece trivial, existen muchos ejemplos de procesos de este tipo, como la isomerización de pentano a 2-metilbutano o la conversión de L-alanina en D-alanina. Supongamos que una cantidad infinitesimal $d\xi$ de A se transforma en B, de lo que resulta una variación $dn_A = -d\xi$ de la cantidad de A presente y $dn_B = +d\xi$. de la cantidad de B. La magnitud ξ se conoce como avance o extensión de la reacción; tiene dimensiones de cantidad de sustancia y se da en moles. Cuando el avance de la reacción varía en una cantidad finita $\Delta\xi$, la cantidad de A presente varía de $n_{A,0}$ a $n_{A,0} - \Delta\xi$ y la cantidad de B varía de $n_{B,0}$ a $n_{B,0} + \Delta\xi$. Así, si inicialmente hay 2.0 moles de A y esperamos hasta que $\Delta\xi = 1.5$ moles, quedarán 0.5 moles de A sin reaccionar.

La **energía de Gibbs de reacción**, $\Delta_r G$, se define como la pendiente de la representación de la energía de Gibbs frente al avance (extensión) de la reacción:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} \qquad [1]$$

Aunque normalmente Δ simboliza una *diferencia* de valores, Δ_r simboliza una *derivada*, la pendiente de G respecto a ξ. Sin embargo, para ver que en este caso existe una íntima relación con el uso normal del símbolo, supongamos que la reacción avanza un $d\xi$. La correspondiente variación de la energía de Gibbs es

$$dG = \mu_A\, dn_A + \mu_B\, dn_B = -\mu_A\, d\xi + \mu_B\, d\xi = (\mu_B - \mu_A)\, d\xi$$

Esta ecuación se puede reordenar para dar

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \mu_B - \mu_A$$

Esto es,

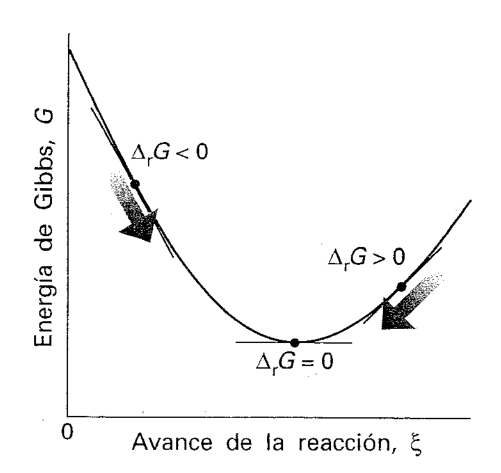
$$\Delta_r G = \mu_B - \mu_A \qquad (2)$$

Vemos que se puede interpretar $\Delta_r G$ como la diferencia entre los potenciales químicos de los reactivos y productos *a la composición de la mezcla de reacción.*

Puesto que los potenciales químicos varían con la composición, la pendiente de la representación de la energía de Gibbs frente al avance de la reacción varía a medida que avanza la reacción. Además, puesto que la reacción evoluciona en la dirección de disminución de G (es decir, disminuye la pendiente de G versus ξ), a partir de la Ec. 2 podemos concluir que la reacción $A \rightarrow B$ es espontánea cuando $\mu_A > \mu_B$, mientras que cuando $\mu_B > \mu_A$ la reacción opuesta es la espontánea. La pendiente es cero y la reacción no es espontánea en ninguna dirección, cuando

$$\Delta_r G = 0 \qquad (3)$$

Esta condición se alcanza cuando $\mu_B = \mu_A$ (Fig. 9.1). Por tanto, si somos capaces de hallar la composición de la mezcla reaccionante para la que $\mu_B = \mu_A$, estaremos en disposición de identificar la composición de la mezcla reaccionante en el equilibrio.



9.1 A medida que avanza la reacción (representada por un movimiento de izquierda a derecha a lo largo del eje horizontal) la pendiente de la energía de Gibbs varía. El equilibrio corresponde a la pendiente cero, en el fondo del valle.

(b) Reacciones exergónicas y endergónicas

A temperatura y presión constantes, la espontaneidad de una reacción se identifica mediante la energía de Gibbs de reacción:

Si $\Delta_r G < 0$, la reacción directa es espontánea.
Si $\Delta_r G > 0$, la reacción opuesta es espontánea.
Si $\Delta_r G = 0$, la reacción está en equilibrio.

Las reacciones en las que $\Delta_r G < 0$ se denominan **exergónicas** (de los términos griegos que significan "producción de trabajo"). El nombre simboliza que, puesto que son reacciones es-

pontáneas, se pueden utilizar para impulsar otro proceso, que podría ser otra reacción, o para realizar un trabajo distinto al de expansión. Las reacciones en las que $\Delta_r G > 0$ se denominan **endergónicas** (significa "consumo de trabajo"). Sólo se producen si se realiza un trabajo sobre ellas (como en la electrólisis del agua para invertir su reacción de formación espontánea). Las reacciones en equilibrio no son espontáneas en ninguna de las dos direcciones: no son exergónicas ni endergónicas.

(c) Equilibrio entre gases ideales

Si A y B son gases ideales podemos utilizar la Ec. 5.20 ($\mu = \mu^\ominus + RT \ln p$, donde p debe interpretarse como $p/p^\ominus$) para escribir

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= \mu_B - \mu_A \\ &= (\mu_B^\ominus + RT \ln p_B) - (\mu_A^\ominus + RT \ln p_A) \\ &= \Delta_r G^\ominus + RT \ln\left(\frac{p_B}{p_A}\right)\end{aligned} \qquad (4)$$

Sustituyendo la razón de presiones parciales por Q, obtenemos

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q \qquad Q = \frac{p_B}{p_A} \qquad (5)$$

La razón Q es un ejemplo de un **cociente de reacción**, que varía desde 0 (A puro) hasta infinito (B puro). Se define la **energía de Gibbs de reacción estándar**, $\Delta_r G^\ominus$ (al igual que la entalpía de reacción estándar), como la diferencia entre las energías de Gibbs molares estándar de los reactivos y de los productos. Para nuestra reacción

$$\Delta_r G^\ominus = G^\ominus_{B,m} - G^\ominus_{A,m} \qquad (6)$$

En la Sección 4.7 vimos que la diferencia entre las energías de Gibbs molares estándar de los productos y reactivos es igual a la diferencia entre sus energías de Gibbs de formación estándar por lo que, en la práctica, podemos calcular $\Delta_r G^\ominus$ a partir de

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_f G^\ominus (B) - \Delta_f G^\ominus (A) \qquad (7)°$$

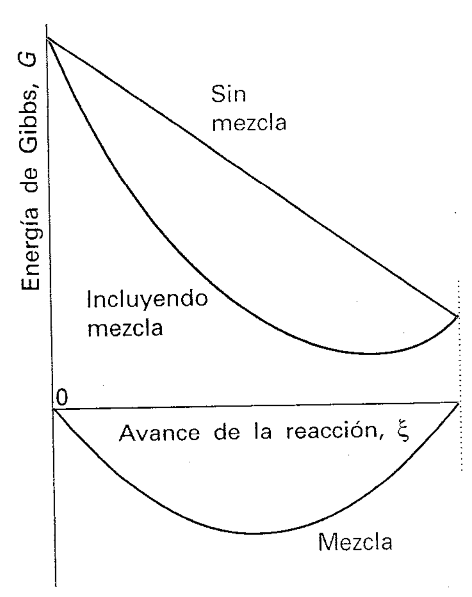
En el equilibrio $\Delta_r G = 0$. La razón de presiones parciales en el equilibrio se designa por K, y la Ec. 5 resulta

$$0 = \Delta_r G^\ominus + RT \ln K$$

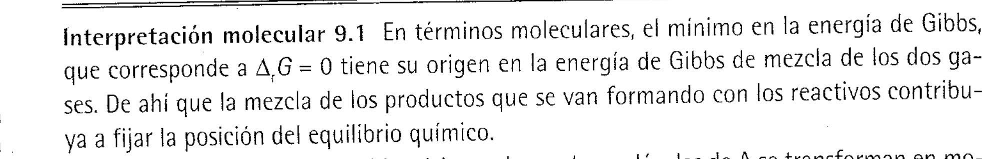
que podemos transformar en

$$RT \ln K = -\Delta_r G^\ominus \qquad K = \left(\frac{p_B}{p_A}\right)_{\text{equilibrio}} \qquad (8)°$$

Esta relación es un caso especial de una de las ecuaciones más importantes de la termodinámica química: es el vínculo entre las tablas de datos termodinámicos, como las de la *Sección de datos* del final del volumen y la constante de equilibrio, K, de capital importancia en química.



9.2 Si no se tiene en cuenta la mezcla de los reactivos y productos, la energía de Gibbs varía linealmente desde su valor inicial (reactivos puros) a su valor final (productos puros), y la pendiente de la línea es $\Delta_r G^\ominus$. Sin embargo, con la formación de productos aparece una contribución adicional a la energía de Gibbs que surge del proceso de mezcla (curva inferior). La suma de las dos contribuciones presenta un mínimo. Este mínimo marca la composición de equilibrio del sistema.



Interpretación molecular 9.1 En términos moleculares, el mínimo en la energía de Gibbs, que corresponde a $\Delta_r G = 0$ tiene su origen en la energía de Gibbs de mezcla de los dos gases. De ahí que la mezcla de los productos que se van formando con los reactivos contribuya a fijar la posición del equilibrio químico.

Consideremos una reacción hipotética en la que las moléculas de A se transforman en moléculas de B sin mezclarse. En este caso la energía de Gibbs del sistema variará desde $G^\ominus$(A) hasta $G^\ominus$(B) proporcionalmente a la cantidad de B que se haya formado, de forma que la pendiente de la representación de G frente al avance de la reacción será constante e igual a $\Delta_r G^\ominus$ en todas las etapas de la reacción (Fig. 9.2). Sin embargo, de hecho las moléculas

del nuevo producto B que se forma se mezclan con las moléculas de A que no han reaccionado. Hemos visto que la variación de energía de Gibbs de un proceso de mezcla (Ec. 7.17) es

$$\Delta_{\text{mezcla}}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

Esta expresión introduce una aportación en forma de U a la variación total de la energía de Gibbs. Como puede observarse en la figura, de esta aportación resulta la aparición de un mínimo en la energía de Gibbs, cuya posición corresponde a la composición de equilibrio de la mezcla reaccionante.

En la Ec. 8 vemos que, cuando $\Delta_r G^\ominus > 0$, $K < 1$. Este resultado indica que, en el equilibrio, la presión parcial de A es mayor que la de B, lo que significa que el reactivo A está favorecido en el equilibrio. Cuando $\Delta_r G^\ominus < 0$, $K > 1$, y en el equilibrio la presión parcial de B es mayor que la de A. Ahora, el producto está favorecido en el equilibrio.

(d) Planteamiento general de una reacción

El argumento introducido en la Ec. 8 puede extenderse fácilmente a una reacción cualquiera. Primero, necesitamos generalizar el concepto de avance de la reacción. Definimos ξ de forma que, si su variación es $\Delta\xi$, entonces la variación en la cantidad de una especie cualquiera J es $v_J\Delta\xi$, siendo v_J el coeficiente estequiométrico de J en la reacción química.[1]

Ilustración

Examinemos la reacción

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g) \tag{9}$$

Los coeficientes estequiométricos son $v_{N_2} = -1$, $v_{H_2} = -3$ y $v_{NH_3} = +2$. Por tanto, si inicialmente hay 10 moles de N_2 presentes, cuando el avance de la reacción varíe desde $\xi = 0$ hasta $\xi = 1$ mol, es decir $\Delta\xi = +1$ mol, la cantidad de N_2 varía de 10 moles a 9 moles. Todo el N_2 se habrá consumido cuando $\xi = 10$ moles. Cuando $\Delta\xi = 1$ mol, la cantidad de H_2 varía en $-3 \times (1\text{ mol}) = -3$ moles y la cantidad de NH_3 varía en $+2 \times (1\text{ mol}) = +2$ moles.

La energía de Gibbs de reacción, $\Delta_r G$, se define de la misma manera que antes, Ec. 1. En la *Justificación 9.1* veremos que la energía de Gibbs de reacción se puede escribir siempre

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q \tag{10}$$

donde la energía de Gibbs de reacción estándar se ha calculado a partir de

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_{\text{Productos}} v\Delta_f G^\ominus - \sum_{\text{Reactivos}} v\Delta_f G^\ominus \tag{11}$$

o, utilizando una presentación más formal,

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_J v_J \Delta_f G^\ominus(J) \tag{12}$$

El cociente de reacción, Q, tiene la forma

$$Q = \frac{\text{actividades de los productos}}{\text{actividades de los reactivos}} \tag{13}$$

con cada una de las especies elevadas a la potencia dada por su coeficiente estequiométrico. Utilizando una presentación más formal, para escribir la expresión general de Q introducimos el símbolo $\prod$ para indicar el producto de lo que le sigue a continuación (exactamente igual que $\sum$ indica la suma), y se escribe

$$Q = \prod_J a_J^{v_J} \tag{14}$$

1 Recordemos que los coeficientes estequiométricos son positivos para los productos y negativos para los reactivos.

Puesto que los reactivos tienen coeficientes estequiométricos negativos, automáticamente aparecen en el denominador cuando el producto se escribe explícitamente. Recordemos de la Tabla 7.3 que, para líquidos y sólidos puros la actividad es 1, por lo que tales sustancias no contribuyen en Q aunque participen en la reacción química. Para un gas, $a_J = f_J/p^{\ominus}$, siendo f_J su fugacidad. Para un gas ideal, $f_J = p_J$, la presión parcial de J.

Justificación 9.1

Examinemos la reacción

$$2A + 3B \longrightarrow C + 2D$$

Cuando la reacción avanza un $d\xi$, las cantidades de los reactivos y productos varían según:

$$dn_A = -2d\xi \qquad dn_B = -3d\xi \qquad dn_C = +d\xi \qquad dn_D = +2d\xi$$

y, genéricamente, $dn_J = \nu_J \, d\xi$. La variación infinitesimal resultante de la energía de Gibbs a temperatura y presión constantes es

$$\begin{aligned} dG &= \mu_C \, dn_C + \mu_D \, dn_D + \mu_A \, dn_A + \mu_B \, dn_B \\ &= (\mu_C + 2\mu_D - 2\mu_A - 3\mu_B) \, d\xi \end{aligned}$$

La forma general de esta expresión es

$$dG = \left(\sum_J \nu_J \mu_J\right) d\xi \qquad (15)$$

De ahí resulta:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = -2\mu_A - 3\mu_B + \mu_C + 2\mu_D \qquad (16)$$

Para progresar debemos tener en cuenta que el potencial químico de una especie J está relacionado con su actividad por

$$\mu_J = \mu_J^{\ominus} + RT \ln a_J$$

Sustituyendo esta expresión en la Ec. 16 obtenemos la Ec.10 con

$$Q = \frac{a_C a_D^2}{a_A^2 a_B^3}$$

que es un caso especial de la Ec. 14.

Vamos a concluir ahora la argumentación basándonos en la Ec. 10. En el equilibrio, la pendiente de G es cero: $\Delta_r G = 0$. En estas condiciones las actividades tienen sus valores de equilibrio, y podemos escribir

$$K = \left(\frac{a_C a_D^2}{a_A^2 a_B^3}\right)_{\text{equilibrio}}$$

y, en general,

$$K = \left(\prod_J a_J^{\nu_J}\right)_{\text{equilibrio}} \qquad [17]$$

Estas expresiones tienen la misma forma que Q, Ec. 14, pero se han evaluado utilizando actividades en equilibrio. A partir de ahora, no escribiremos explícitamente el subíndice "equilibrio", y será el propio contexto el que indique que usamos K para valores de equilibrio y Q para los valores correspondientes a una etapa de la reacción.

Una constante de equilibrio expresada en función de actividades (o fugacidades) recibe el nombre de **constante de equilibrio termodinámica**. Nótese que, puesto que las actividades son números adimensionales, la constante termodinámica de equilibrio es también adimensional. En aplicaciones elementales, las actividades que aparecen en la Ec. 17 son reemplazadas a menudo por los valores numéricos de molalidades o concentraciones molares, mientras que las fugacidades son reemplazadas por presiones parciales. En ambos casos, las expresiones resultantes son sólo aproximaciones. La aproximación es particularmente drástica para las disoluciones de electrolitos, en las que los coeficientes de actividad difieren de 1 incluso en disoluciones muy diluidas.

Al introducir $\Delta_r G = 0$ en la Ec. 10 y reemplazar Q por K, se obtiene

$$RT \ln K = -\Delta_r G^{\ominus} \tag{18}$$

Ésta es una relación exacta y de una importancia capital en termodinámica, ya que nos permite predecir la constante de equilibrio de cualquier reacción a partir de tablas de datos termodinámicos y, por tanto, predecir la composición de equilibrio de una mezcla reaccionante.[2]

Ejemplo 9.1 Cálculo de una constante de equilibrio

Calcular la constante de equilibrio de la reacción de síntesis del amoniaco, Ec. 9, a 298 K y demostrar que K está relacionada con las presiones parciales de las especies en el equilibrio cuando la presión global es suficientemente baja como para que los gases se puedan tratar como ideales.

Método Calcular la energía de Gibbs de reacción estándar a partir de la Ec. 11 y transformarla en el valor de la constante de equilibrio utilizando la Ec. 18. La expresión de la constante de equilibrio se obtiene aplicando la Ec. 17 (o vía la Ec. 13) y, puesto que se considera que los gases son ideales, se reemplaza la fugacidad por la correspondiente presión parcial.

Respuesta La energía de Gibbs estándar de la reacción es

$$\begin{aligned}\Delta_r G^{\ominus} &= 2\Delta_f G^{\ominus}(NH_3, g) - \{\Delta_f G^{\ominus}(N_2, g) + 3\Delta_f G^{\ominus}(H_2, g)\}\\ &= 2\Delta_f G^{\ominus}(NH_3, g) = 2 \times (-16.5 \text{ kJ mol}^{-1})\end{aligned}$$

y, teniendo en cuenta que $RT = 2.48$ kJ mol^{-1},

$$\ln K = -\frac{2 \times (-16.5 \text{ kJ mol}^{-1})}{2.48 \text{ kJ mol}^{-1}} = 13.3$$

de donde $K = 6.0 \times 10^5$. Este resultado es termodinámicamente exacto. La constante de equilibrio termodinámica de la reacción es

$$K = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2} a_{H_2}^3} = \frac{f_{NH_3}^2 p^{\ominus 2}}{f_{N_2} f_{H_2}^3}$$

y esta relación tiene exactamente el valor que acabamos de calcular. Sin embargo, si la presión total es baja se pueden sustituir las fugacidades por presiones parciales, obteniéndose una forma aproximada de la constante de equilibrio

$$K = \frac{p_{NH_3}^2 p^{\ominus 2}}{p_{N_2} p_{H_2}^3}$$

Autoevaluación 9.1 Evaluar la constante de equilibrio de $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ a 298 K.

[$K = 0.15$]

2 En el Capítulo 20 veremos que el término de la derecha se puede expresar en función de datos espectroscópicos; en este contexto, esta expresión proporciona un vínculo entre espectroscopia y composición de equilibrio.

Ejemplo 9.2 Evaluación del grado de disociación en el equilibrio

La energía de Gibbs estándar de la reacción de descomposición H_2O (g) → H_2 (g) + $\frac{1}{2}O_2$ (g) es +118.08 kJ mol^{-1} a 2300 K. ¿Cuál es el grado de disociación del H_2O a 2300 K y 1.00 bar?

Método La constante de equilibrio se obtiene a partir de la energía de Gibbs de reacción estándar utilizando la Ec. 18, por lo que el problema está en relacionar el grado de disociación, α, con K para, a continuación, hallar su valor numérico. Proceder expresando las composiciones de equilibrio en función de α y aislar α en función de K. Puesto que la energía de Gibbs de reacción estándar es elevada y positiva, podemos predecir que K será pequeña y, por tanto, que $\alpha \ll 1$, lo que abre la posibilidad de introducir aproximaciones al efectuar su cálculo.

Respuesta La constante de equilibrio se obtiene aplicando la Ec. 18, resultando

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^{\ominus}}{RT} = -\frac{118.08 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{(8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (2300 \text{ K})} = -6.175$$

de donde $K = 2.08 \times 10^{-3}$. La composición de equilibrio se puede expresar en función de α, tal como indica la siguiente tabla:

	H_2O	H_2	O_2
Cantidad inicial	n	0	0
Variación para alcanzar el equilibrio	$-\alpha n$	$+\alpha n$	$+\frac{1}{2}\alpha n$
Cantidad en el equilibrio	$(1-\alpha)n$	αn	$\frac{1}{2}\alpha n$
Fracción molar	$\frac{1-\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\frac{1}{2}\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha}$
Presión parcial	$\frac{(1-\alpha)p}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\alpha p}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\frac{1}{2}\alpha p}{1+\frac{1}{2}\alpha}$

La constante de equilibrio es, pues

$$K = \frac{p_{H_2}p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}} = \frac{\alpha^{3/2}p^{1/2}}{(1-\alpha)(2+\alpha)^{1/2}}$$

Para hacer más simple la notación, en esta expresión, hemos escrito p en lugar de $p/p^{\ominus}$. Si ahora introducimos la aproximación $\alpha \ll 1$, se obtiene

$$K \approx \frac{\alpha^{3/2}p^{1/2}}{\sqrt{2}}$$

En las condiciones planteadas, $p = 1.00$ (es decir, $p/p^{\ominus} = 1.00$), por lo que

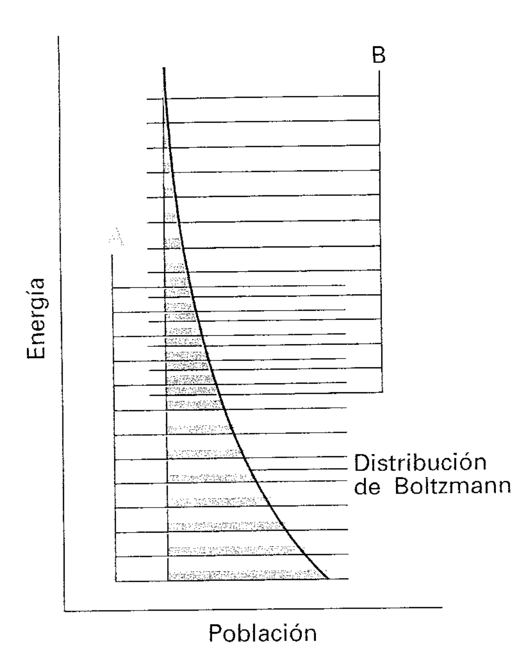
$$\alpha \approx (\sqrt{2}K)^{2/3} = 0.0205$$

Es decir, se ha descompuesto alrededor de un 2 % del agua.

Comentario Comprobar siempre que la aproximación es consistente con la respuesta final. En este caso, $\alpha \ll 1$, lo cual concuerda con la suposición inicial.

Autoevaluación 9.2 Sabiendo que para la misma reacción la energía de Gibbs de reacción estándar a 2000 K es +135.2 kJ mol^{-1}, suponer que se hace pasar vapor a 200 kPa a través de un horno tubular a esa temperatura. Calcular la fracción molar de O_2 presente en la corriente de gas a la salida.

[0.00221]



9.3 Distribución de Boltzmann de las poblaciones de los niveles de energía de dos especies A y B con similares densidades de niveles de energía; en este ejemplo la reacción A → B es endotérmica. La masa de la población está asociada a la especie A, lo que indica que es la especie dominante en el equilibrio.

(c) Relación entre constantes de equilibrio

El único problema que nos queda por resolver es expresar la constante de equilibrio termodinámica en función de las fracciones molares, x_J, o de las molalidades, b_J, de las especies. Para hacer esto, necesitamos conocer los coeficientes de actividad y sustituir $a_J = \gamma_J x_J$ o $a_J = \gamma_J b_J / b^{\ominus}$ (recordando que el valor de los coeficientes de actividad depende de la elección). Por ejemplo, en este último caso, para un equilibrio de la forma A + B ⇌ C + D, en el que las cuatro especies son solutos, resulta,

$$K = \frac{a_C a_D}{a_A a_B} = \frac{\gamma_C \gamma_D}{\gamma_A \gamma_B} \times \frac{b_C b_D}{b_A b_B} = K_\gamma K_b \qquad (19)$$

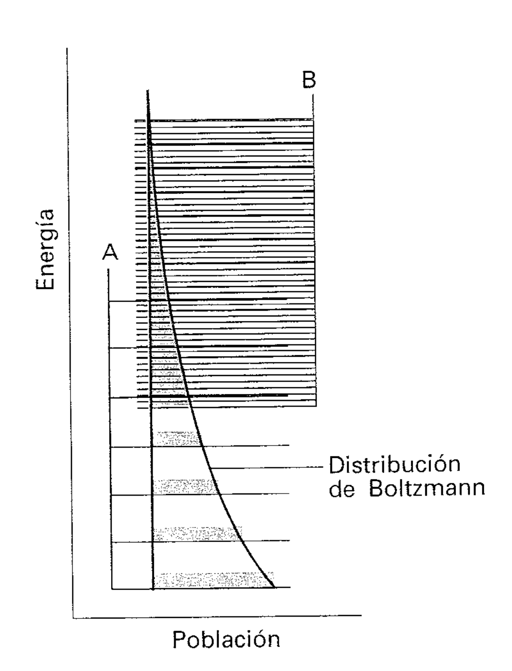
Los coeficientes de actividad se deben evaluar a la composición de equilibrio de la mezcla, lo que puede comportar un cálculo complejo ya que el último sólo se puede conocer si ya se sabe cuál es la composición de equilibrio. En aplicaciones elementales o como punto de partida del cálculo iterativo de las concentraciones en un ejemplo real, se suele aceptar la aproximación de que los coeficientes de actividad son todos cercanos a 1 o que se compensan de forma que $K_\gamma = 1$. Así, $K \approx K_b$, resultado ampliamente utilizado en química elemental que comporta que el equilibrio se plantea en función de las molalidades (o concentraciones molares). En el Capítulo 10 veremos una manera de hacer una estimación mejor de los coeficientes de actividad de equilibrios en los que participan iones.

Interpretación molecular 9.2 Se puede obtener una percepción más profunda del origen y significado de la constante de equilibrio analizando la distribución de Boltzmann de las moléculas en los estados accesibles de un sistema compuesto por los reactivos y los productos. Cuando los átomos intercambian acompañante, como en una reacción, los estados accesibles de un sistema incluyen configuraciones en las que los átomos están presentes en la forma de los reactivos y en la forma de los productos: estas configuraciones tienen sus conjuntos de niveles de energía característicos, pero la distribución de Boltzmann no es capaz de distinguirlos, sólo distingue sus energías. Los átomos se distribuyen entre los dos conjuntos de niveles de energías siguiendo la distribución de Boltzmann (Fig. 9.3). A una temperatura dada, existe una distribución específica de las poblaciones y, por tanto, una composición específica de la mezcla reaccionante.

En la figura se observa que si los reactivos y productos tienen distribuciones similares de los niveles de energía molecular, las especies dominantes en la mezcla de reacción de equilibrio serán aquellas que presenten los niveles de menor energía. Sin embargo, el hecho de que en la expresión de la constante aparezca la energía de Gibbs es una señal de que la entropía debe jugar un papel al lado de la energía. Podemos apreciar su influencia analizando la Fig. 9.4. Vemos que, aunque los niveles de energía de B aparecen a energías superiores que los de A, su espaciado es mucho más pequeño. El resultado es que su población total debe ser considerable y B podría incluso dominar en la mezcla reaccionante de equilibrio. Niveles de energía muy juntos se correlacionan con una elevada entropía, provocando que en este caso los efectos entrópicos dominen sobre los efectos energéticos negativos. Esta competición queda reflejada en la Ec. 18 de una forma diáfana si se sustituye en la relación $\Delta_r G^{\ominus} = \Delta_r H^{\ominus} - T\Delta_r S^{\ominus}$ y se escribe

$$K = e^{-\Delta_r H^{\ominus}/RT} e^{\Delta_r S^{\ominus}/R} \qquad (20)$$

Nótese que una entalpía de reacción positiva da lugar a una disminución de la constante de equilibrio (es decir, cabe esperar que la composición de equilibrio en una reacción endotérmica esté decantada hacia los reactivos). Sin embargo, si la entropía de reacción es positiva, la composición de equilibrio puede decantarse hacia los productos, a pesar del carácter endotérmico de la reacción.



9.4 Aunque la reacción A → B es endotérmica, la densidad de niveles de energía en B es lo bastante mayor que en A como para que la población asociada a B sea mayor que la asociada a A, por lo que B domina en el equilibrio.

La respuesta del equilibrio a las condiciones

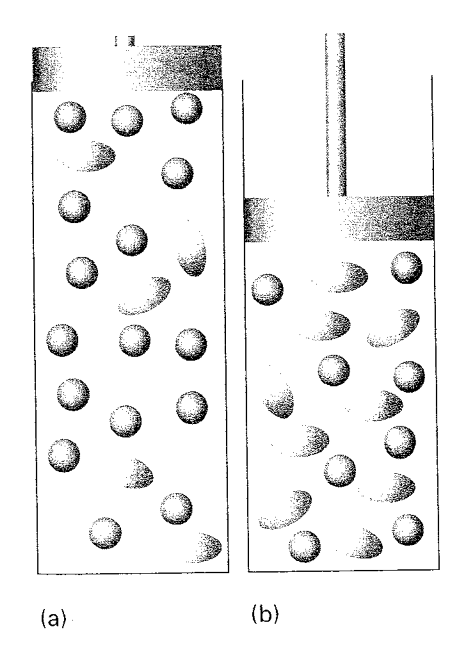
Hay un tipo de respuesta que podemos eliminar rápidamente: la presencia de un catalizador o de una enzima (un catalizador biológico) no modifica la constante de equilibrio de una reacción. Los catalizadores incrementan la velocidad a la que se alcanza el equilibrio pero no afectan a su posición. Sin embargo, es importante destacar que las reacciones industriales raramente llegan al equilibrio, en parte debido a la velocidad de mezcla de los reactivos. Bajo estas condiciones de no equilibrio, los catalizadores pueden tener efectos imprevistos llegando a modificar la composición de la mezcla reaccionante.

9.2 Cómo responde el equilibrio a las variaciones de presión

La constante de equilibrio depende del valor de $\Delta_r G^{\ominus}$ que se define a una presión fija, la estándar. Así, el valor de $\Delta_r G^{\ominus}$ y, en consecuencia, K, es independiente de la presión a la que realmente se ha establecido el equilibrio. Formalmente podemos expresar esta independencia como

$$\left(\frac{\partial K}{\partial p}\right)_T = 0 \qquad (21)$$

El que K sea independiente de la presión no significa necesariamente que la composición de equilibrio sea también independiente de la presión. Antes de considerar el efecto de la presión, debemos distinguir entre las dos maneras posibles de aplicarla. Podemos incrementar la presión en el interior de un reactor inyectando un gas inerte. Considerando que los gases son ideales, esta adición deja invariantes las presiones parciales de todos los gases reaccionantes: la presión parcial de un gas ideal es la presión que ejercería si estuviera solo en el reactor, por lo que no le afecta la presencia de otro gas. Dicho de otra manera, la adición de una gas inerte deja invariantes las concentraciones de los gases originales, ya que continúan ocupando el mismo volumen. Podemos concluir que la presurización por adición de un gas inerte no afecta a la composición de equilibrio del sistema (suponiendo que los gases son ideales). Alternativamente, se puede aumentar la presión del sistema confinando los gases en un volumen menor (esto es, por compresión). Ahora las presiones parciales han cambiado. Dicho de otra forma, las concentraciones molares de los gases se han modificado al disminuir el volumen que ocupan.



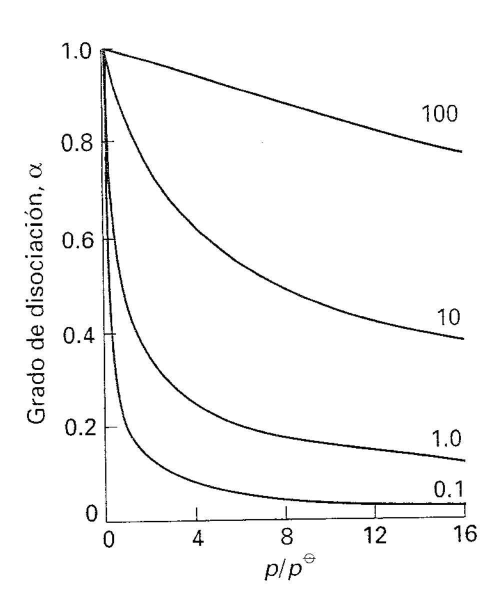
9.5 Cuando se comprime una reacción en equilibrio (de a a b), la reacción responde reduciendo el número de moléculas en la fase gas (en este caso produciendo los dímeros representados por elipses).

Necesitamos analizar cuál es el efecto de la compresión para entender cómo pueden ser consistentes las variaciones de las presiones parciales con el resultado general planteado en la Ec. 21, que nos dice que la constante de equilibrio es independiente de la presión. Veremos que la compresión puede ajustar las presiones parciales individuales de los reactivos y productos de tal manera que, aunque todas varían, su relación (tal como aparece en la constante de equilibrio) permanece constante. Consideremos, por ejemplo, el equilibrio $A \rightleftharpoons 2B$ de gases ideales cuya constante de equilibrio es

$$K = \frac{p_B^2}{p_A p^{\ominus}} \qquad (22)$$

El término de la derecha de esta expresión permanece constante sólo si un incremento en p_A contrarresta un incremento en el cuadrado de p_B. Este incremento relativamente elevado de p_A, comparado con el de p_B, se producirá si la composición de equilibrio se desplaza hacia A, a expensas de B. Así, el número de moléculas de A aumenta a medida que disminuye el volumen del reactor, y su presión parcial aumentará más rápidamente de lo que cabría esperar de un simple cambio de volumen (Fig. 9.5)

El incremento en el número de moléculas de A y la correspondiente disminución en el número de moléculas de B provocados por la compresión es un caso especial de un principio propuesto por el químico francés (e inventor de la soldadura de oxiacetileno) Henri Le Chatelier.



9.6 Dependencia del grado de disociación, α, en el equilibrio para la reacción A (g) $\rightleftharpoons$ 2B (g) para diferentes valores de la constante de equilibrio K. El valor $\alpha = 0$ corresponde a A puro; $\alpha = 1$ corresponde a B puro.

El principio de Le Chatelier establece que:

> Cuando se perturba un sistema en equilibrio, éste responde de forma que se minimiza el efecto de la perturbación.

De acuerdo con el principio, si se comprime un sistema en equilibrio, la reacción se ajustará de manera que se minimice el aumento de presión. Esto lo puede conseguir reduciendo el número de partículas en fase gas, lo que implica un desplazamiento A $\leftarrow$ 2B. En la *Justificación 9.2* se realiza el tratamiento cuantitativo del efecto de la compresión, llegando a la conclusión de que el grado de disociación, α, de A en 2B es

$$\alpha = \frac{1}{(1 + 4p/K)^{1/2}} \qquad \{23\}$$

donde p debe interpretarse como $p/p^{\ominus}$. Esta fórmula muestra que, aunque K es independiente de la presión, las cantidades de A y B dependen de la presión (Fig. 9.6). También muestra que, al aumentar p, α disminuye, de acuerdo con el principio de Le Chatelier.

Justificación 9.2

Supongamos que inicialmente hay una cantidad n de A (y no hay B). En el equilibrio, la cantidad de A es $(1 - \alpha)n$, la cantidad de B es $2\alpha n$ y las fracciones molares de ambos componentes presentes en el equilibrio son

$$x_A = \frac{(1-\alpha)n}{(1-\alpha)n + 2\alpha n} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \qquad x_B = \frac{2\alpha}{1+\alpha}$$

La constante de equilibrio de la reacción (p debe interpretarse como $p/p^{\ominus}$) es

$$K = \frac{p_B^2}{p_A} = \frac{x_B^2 p^2}{x_A p} = \frac{4\alpha^2 p}{1-\alpha^2}$$

Esta expresión se transforma fácilmente en la Ec. 23.

Ilustración

Para predecir el efecto que produce un aumento de presión sobre la composición de equilibrio en la síntesis del amoniaco, Ec. 9, debemos tener en cuenta que en la reacción el número de moléculas de gas disminuye (de 4 a 2). En estas condiciones, el principio de Le Chatelier predice que un aumento de presión favorecerá la formación de productos. La constante de equilibrio es

$$K = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3} = \frac{x_{NH_3}^2 p^2}{x_{N_2} x_{H_2}^3 p^4} = \frac{K_x}{p^2}$$

Por tanto, al incrementar la presión al doble, K_x debe aumentar en un factor de 4 para mantener el valor de K.

Autoevaluación 9.3 Predecir qué efecto tiene aumentar 10 veces la presión sobre la composición de equilibrio de la reacción $3N_2$ (g) + H_2 (g) $\rightarrow$ $2NH_3$ (g).

[Aumenta 100 veces K_x]

9.3 La respuesta del equilibrio a las variaciones de temperatura

El principio de Le Chatelier predice que el sistema en equilibrio tiende a desplazarse en la dirección endotérmica si se aumenta la temperatura, para absorber energía en forma de calor. Por el contrario, cabe esperar que el equilibrio se desplace en la dirección exotérmica

si se disminuye la temperatura, ya que tal respuesta se opone a la reducción de temperatura. Podemos resumir estas conclusiones como sigue:

Reacciones exotérmicas: el aumento de temperatura favorece los reactivos.
Reacciones endotérmicas: el aumento de temperatura favorece los productos.

Intentaremos justificar estas afirmaciones y veremos cómo podemos cuantificar estos cambios.

(a) La ecuación de van't Hoff

La ecuación de van't Hoff, que se deduce en la *Justificación 9.3*, es una expresión de la pendiente de la representación de la constante de equilibrio (específicamente, ln K) frente a la temperatura. Se puede expresar en cualquiera de estas dos formas:

$$\text{(a)} \quad \frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^{\ominus}}{RT^2} \qquad \text{(b)} \quad \frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^{\ominus}}{R} \tag{24}$$

Justificación 9.3

De la Ec. 18 se puede escribir

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^{\ominus}}{RT}$$

Derivando ln K con respecto a la temperatura tenemos

$$\frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T} = -\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}(\Delta_r G^{\ominus}/T)}{\mathrm{d}T}$$

Las diferenciales son completas puesto que K y $\Delta_r G^{\ominus}$ sólo dependen de la temperatura, no de la presión. Para desarrollar esta ecuación podemos utilizar la ecuación de Gibbs-Helmholtz (Ec. 5.13) en la forma

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta_r G^{\ominus}/T)}{\mathrm{d}T} = -\frac{\Delta_r H^{\ominus}}{T^2}$$

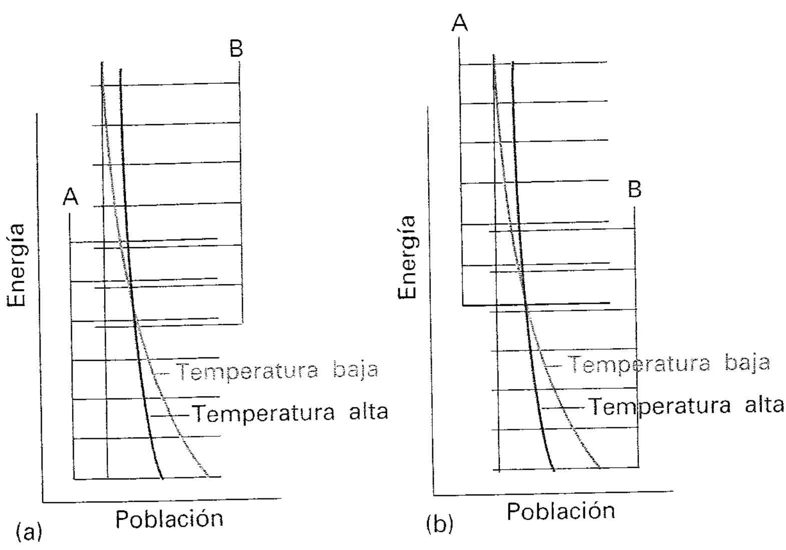
donde $\Delta_r H^{\ominus}$ es la entalpía de reacción estándar a la temperatura T. Combinando las dos ecuaciones se obtiene la ecuación de van't Hoff, Ec. 24*a*. La segunda forma de la ecuación se obtiene introduciendo la relación

$$\frac{\mathrm{d}(1/T)}{\mathrm{d}T} = -\frac{1}{T^2}, \text{ así } \mathrm{d}T = -T^2\mathrm{d}(1/T)$$

La Ec. 24*a* muestra que para una reacción exotérmica en condiciones estándar ($\Delta_r H^{\ominus} < 0$), $\mathrm{d}\ln K/\mathrm{d}T < 0$ (y, por tanto, $\mathrm{d}K/\mathrm{d}T < 0$). Una pendiente negativa significa que ln K, y por tanto la propia K, disminuyen al aumentar la temperatura. Así pues, como se ha planteado antes, si la reacción es exotérmica este aumento desplaza el equilibrio hacia productos. Ocurre lo contrario si la reacción es endotérmica.

Podemos extraer alguna idea sobre el fundamento termodinámico de este comportamiento escribiendo la expresión $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$ en la forma $-\Delta_r G/T = -\Delta_r H/T + \Delta_r S$. Si la reacción es exotérmica, $-\Delta_r H/T$ corresponde a una variación positiva de la entropía del medio y favorece la formación de productos. Cuando se aumenta la temperatura $-\Delta_r H/T$ disminuye y el incremento de entropía del medio tiene una influencia menor. El resultado es que el equilibrio se desplaza en menor extensión hacia la derecha. Si la reacción es endotérmica, el factor principal es el incremento de entropía del sistema reaccionante. La importancia de la desfavorable variación de entropía del medio disminuye si se aumenta la temperatura (puesto que entonces $\Delta_r H/T$ es menor), y la reacción es capaz de desplazarse hacia productos.

Interpretación molecular 9.3 En la Figura 9.7a se muestra una típica configuración de niveles de energía de una reacción endotérmica. Al aumentar la temperatura, se ajusta la distribu-



9.7 El efecto de la temperatura sobre el equilibrio químico se puede interpretar en base a la variación de la distribución de Boltzmann con la temperatura y el efecto que tiene tal cambio sobre la población de las especies. (a) En una reacción endotérmica, al aumentar la temperatura la población de B aumenta a expensas de la de A. (b) En una reacción exotérmica ocurre lo contrario.

ción de Boltzmann y las poblaciones cambian de la forma indicada. El cambio consiste en un incremento de población de los estados más energéticos y la pérdida de población de los estados de menor energía. Vemos que los estados que provienen de las moléculas de B incrementan su población a expensas de las moléculas de A, lo que comporta mayor abundancia de B en la mezcla de equilibrio. Por el contrario, si la reacción es exotérmica (Fig. 9.7b), un aumento de temperatura incrementa la población de los estados de A (que inicialmente son de mayor energía) a expensas de los estados de B, de forma que se incrementa la abundancia de los reactivos.

Ejemplo 9.3 Medida de la entalpía de reacción

Los datos que se adjuntan muestran la variación con la temperatura de la constante de equilibrio de la reacción

$$Ag_2CO_3\,(s) \rightleftharpoons Ag_2O\,(s) + CO_2\,(g)$$

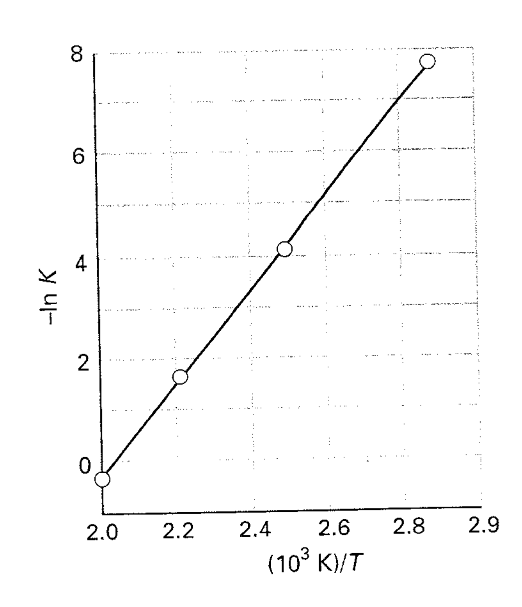
Calcular la entalpía de reacción estándar de la descomposición

T/K	350	400	450	500
K	3.98×10^{-4}	1.41×10^{-2}	1.86×10^{-1}	1.48

Método Suponiendo que la entalpía de reacción es independiente de la temperatura, la Ec. 24*b* predice que la representación de $-\ln K$ frente a $1/T$ debe ser una línea recta de pendiente $\Delta_r H^{\ominus}/R$.

Respuesta Preparamos la siguiente tabla:

T/K	350	400	450	500
$(10^3\ \text{K})/T$	2.86	2.50	2.22	2.00
$-\ln K$	7.83	4.26	1.68	−0.39



9.8 Cuando se representa $-\ln K$ frente a $1/T$, cabe esperar que resulte una línea recta de pendiente $\Delta_r H^{\ominus}/R$. Éste es un método no calorimétrico de medida de entalpías de reacción.

Estos puntos están representados en la Figura 9.8. La pendiente de la gráfica es $+9.5 \times 10^3$, por lo que

$$\Delta_r H^{\ominus} = (+9.5 \times 10^3\ \text{K}) \times R = +79\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Comentario Éste es un método de determinación de $\Delta_r H^{\ominus}$ no calorimétrico. Un inconveniente es que realmente la entalpía de reacción depende de la temperatura, por lo que cabe esperar que la gráfica no sea exactamente lineal. Sin embargo, en muchos casos la dependencia

con la temperatura es poco acusada, de forma que la gráfica resulta razonablemente recta. En la práctica, el método no es excesivamente exacto, pero a menudo es el único disponible.

Autoevaluación 9.4 La constante de equilibrio de la reacción $2SO_2$ (g) + O_2 (g) $\rightleftharpoons$ $2SO_3$ (g) es 4.0×10^{24} a 300 K, 2.5×10^{10} a 500 K y 3.0×10^{4} a 700 K. Estimar la entalpía de reacción a 500 K.

[-200 kJ mol^{-1}]

(b) Valor de K a diferentes temperaturas

Para hallar el valor de la constante de equilibrio a una temperatura T_2 en función de su valor K_1 a otra temperatura T_1, se integra la Ec. 24*b* entre estas dos temperaturas:

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{1}{R}\int_{1/T_1}^{1/T_2} \Delta_r H^\ominus \, d(1/T) \qquad (25)$$

Si suponemos que $\Delta_r H^\ominus$ es prácticamente constante en el intervalo de temperaturas de trabajo, se puede sacar de la integral, de forma que,

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (26)$$

Ilustración

Para estimar la constante de equilibrio de la síntesis del amoniaco a 500 K a partir de su valor a 298 K (6.0×10^5 para la reacción tal como está escrita en la Ec. 9), se utiliza la entalpía de reacción estándar, que podemos extraer de la Tabla 2.6 de la *Sección de datos*, ya que $\Delta_r H^\ominus = 2\,\Delta_f H^\ominus(NH_3, g)$ y se supone que este valor es constante en el intervalo de temperaturas considerado. Así, $\Delta_r H^\ominus = -92.2$ kJ mol^{-1} y aplicando la Ec. 26 se obtiene

$$\ln K_2 = \ln(6.0 \times 10^5) - \frac{(-92.2\text{ kJ mol}^{-1})}{8.3145\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}}\left(\frac{1}{500\text{ K}} - \frac{1}{298\text{ K}}\right) = -1.73$$

De ahí que $K_2 = 0.18$

Autoevaluación 9.5 En la Autoevaluación 9.1 se ha calculado la constante de equilibrio de la reacción N_2O_4 (g) $\rightleftharpoons$ 2 NO_2 (g). Estimar su valor a 100°C.

[16]

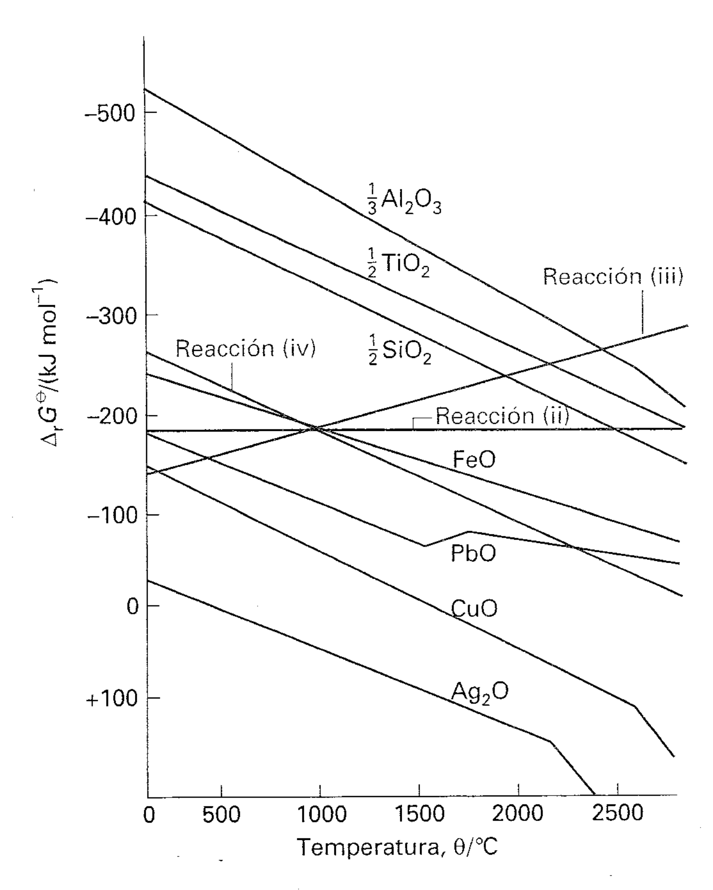
Aplicación a sistemas escogidos

En esta sección vamos a examinar alguna de las conclusiones que se pueden extraer de la existencia de las constantes de equilibrio y de la ecuación $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$. Obsérvese que si $\Delta_r G^\ominus < 0$, $K > 1$, condiciones en las que los productos predominan sobre los reactivos.

9.4 Extracción de metales a partir de sus óxidos

Los metales se pueden obtener por reducción de sus óxidos con carbón o monóxido de carbono si cualquiera de los equilibrios

$$MO(s) + C(s) \rightleftharpoons M(s) + CO(g)$$
$$MO(s) + \tfrac{1}{2}C(s) \rightleftharpoons M(s) + \tfrac{1}{2}CO_2(g)$$
$$MO(s) + CO \rightleftharpoons M(s) + CO_2(g)$$



9.9 Un diagrama de Ellingham para el estudio de la reducción de óxidos metálicos (minerales). Nótese que $\Delta_r G^{\ominus}$ es más negativa en la parte superior del diagrama.

está desplazado hacia la derecha (es decir, tiene una $K > 1$). Como veremos, estos equilibrios se pueden analizar en base a las funciones termodinámicas de las reacciones

(i) $M (s) + \frac{1}{2}O_2 (g) \longrightarrow MO (s)$
(ii) $\frac{1}{2}C (s) + \frac{1}{2}O_2 (g) \longrightarrow \frac{1}{2}CO_2 (g)$
(iii) $C (s) + \frac{1}{2}O_2 (g) \longrightarrow CO (g)$
(iv) $CO (g) + \frac{1}{2}O_2 (g) \longrightarrow CO_2 (g)$

La dependencia con la temperatura de las energías de Gibbs estándar de las reacciones (i)-(iv) está relacionada con la entropía de reacción mediante la expresión $d\Delta_r G^{\ominus}/dT = -\Delta_r S^{\ominus}$. Puesto que en la reacción (iii) hay un *incremento* neto de la cantidad de gas, la entropía de reacción estándar es elevada y positiva; por consiguiente, su $\Delta_r G^{\ominus}$ disminuye rápidamente al aumentar la temperatura. En cambio, en la reacción (iv), existe una *disminución* neta similar de la cantidad de gas, por lo que $\Delta_r G^{\ominus}$ aumenta rápidamente al aumentar la temperatura. En la reacción (ii), la cantidad de gas es constante, la variación de entropía es pequeña y $\Delta_r G^{\ominus}$ varía muy poco con la temperatura. Estas consideraciones se recogen en los llamados **diagramas de Ellingham**, similares al que se muestra en la Figura 9.9. ¡Nótese que $\Delta_r G^{\ominus}$ disminuye al aumentar la ordenada!

A temperatura ambiente, $\Delta_r G^{\ominus}$ está dominada por la contribución de la entalpía de reacción ($T\Delta_r S^{\ominus}$ es relativamente pequeño), por lo que el orden de magnitud del incremento de $\Delta_r G^{\ominus}$ es el mismo que el de $\Delta_r H^{\ominus}$ (Al_2O_3 es más exotérmica, Ag_2O lo es menos). La entropía de reacción estándar es similar para todos los metales ya que en todos los casos se elimina oxígeno gas y se forma un óxido sólido compacto. Como resultado, la dependencia con la temperatura de la energía de Gibbs estándar de oxidación deberá ser parecida para todos los metales, como muestra la similitud de las pendientes de las líneas del diagrama.

Las desviaciones a temperaturas elevadas son debidas a la evaporación de los metales; se producen distorsiones menos pronunciadas a las temperaturas de fusión de los metales y de los óxidos.

Que la reducción del óxido tenga lugar depende de la afinidad del carbono por el oxígeno enlazado al metal. Las energías de Gibbs estándar de las reducciones se pueden expresar en función de las energías de Gibbs estándar de las reacciones indicadas anteriormente:

$$MO\ (s) + C\ (s) \longrightarrow M\ (s) + CO\ (g) \quad \Delta_r G^{\ominus} = \Delta_r G^{\ominus}\ (iii) - \Delta_r G^{\ominus}\ (i)$$
$$MO\ (s) + \tfrac{1}{2}C\ (s) \longrightarrow M\ (s) + \tfrac{1}{2}CO_2\ (g) \quad \Delta_r G^{\ominus} = \Delta_r G^{\ominus}\ (ii) - \Delta_r G^{\ominus}\ (i)$$
$$MO\ (s) + CO\ (g) \longrightarrow M\ (s) + CO_2\ (g) \quad \Delta_r G^{\ominus} = \Delta_r G^{\ominus}\ (iv) - \Delta_r G^{\ominus}\ (i)$$

El equilibrio está desplazado hacia la derecha si $\Delta_r G^{\ominus} < 0$. Tal resultado se produce si la línea de la reacción (i) está por debajo (es más positiva que) la línea de una de las reacciones (ii) – (iv).

Una simple mirada al diagrama permite predecir la espontaneidad de una reducción a cualquier temperatura: un óxido de un metal es reducido por cualquier reacción con carbono que aparezca por encima en el diagrama, ya que entonces la reacción global presenta una $\Delta_r G^{\ominus} < 0$. Por ejemplo, el CuO se puede reducir a Cu a cualquier temperatura por encima de la ambiente. Incluso en ausencia de carbono, el Ag_2O se descompone cuando se calienta por encima de 200°C debido a que la energía de Gibbs estándar de la reacción (i) resulta positiva (y, por tanto, la reacción opuesta es espontánea). Por otra parte, Al_2O_3 no es reducible por el carbono si no se aumenta la temperatura por encima de 2300°C.

9.5 Ácidos y bases

Uno de los ejemplos más importantes de equilibrio químico es el que se produce cuando hay ácidos y bases presentes en una disolución. De acuerdo con la **clasificación de Brønsted-Lowry**:

Un ácido es un dador de protones; una base es un aceptor de protones.

Estas definiciones no mencionan al disolvente (y son aplicables incluso en ausencia de disolvente); sin embargo, puesto que la disolución acuosa es, de largo, el medio más importante, limitaremos nuestra atención al estudio en este medio. Una de las propiedades fundamentales en disoluciones acuosas de ácidos y bases es el **pH**, que se define como

$$pH = -\log a_{H_3O^+} \qquad [27]$$

donde H_3O^+ es el ion hidronio, que es una representación del estado del protón en disolución acuosa. A bajas concentraciones, la actividad del ion hidronio es aproximadamente igual a su molalidad y concentración molar, por lo que la medida del pH es un indicador de la concentración de ion hidronio. Sin embargo, gran número de observables termodinámicos depende directamente del pH, por lo que no es necesario introducir la definición y realizar esta aproximación.

(a) Equilibrio ácido-base en agua

Un ácido HA toma parte en el siguiente equilibrio de transferencia de un protón en agua:

$$HA\ (aq) + H_2O\ (l) \rightleftharpoons H_3O^+\ (aq) + A^-\ (aq) \qquad K = \frac{a_{H_3O^+}a_{A^-}}{a_{HA}a_{H_2O}} \qquad (28)$$

En esta expresión, A^- es la **base conjugada** del ácido. Si limitamos nuestra atención a disoluciones diluidas, la actividad del agua es cercana a 1 (el valor del agua pura) y el equilibrio se puede expresar en función de la **constante de acidez**, K_a:

$$K = \frac{a_{H_3O^+}a_{A^-}}{a_{HA}} \qquad [29]$$

En estudios simplificados, se puede hacer la aproximación de sustituir las actividades de las constantes de acidez por los valores numéricos de las concentraciones molares, escribiendo

$$K_a \approx \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \qquad \{30\}$$

donde (como indican los corchetes $\{\cdots\}$) debe sobrentenderse que [J] es [J]/(mol L^{-1}). La aproximación $a_J \approx$ [J] es aceptable si la concentración de *todos* los iones presentes es baja, no solamente la de los iones de interés, puesto que (como se analizará cuantitativamente en la Sección 10.2) todos los iones contribuyen a la pérdida de idealidad. Para que esta aproximación sea válida las concentraciones deben ser muy bajas; incluso en una disolución 10^{-3} M de un electrolito1:1 en agua a 25°C, los coeficientes de actividad son cercanos a 0.96, de modo que si no se consideran se introduce un error del 10 % en la interpretación de las constantes de equilibrio. Cuando las concentraciones no son lo suficientemente bajas como para ser utilizadas, los coeficientes de actividad se pueden encontrar en tablas (o estimar utilizando las ecuaciones deducidas en la Sección 10.2).

Es bastante corriente presentar los valores de K_a en forma de su logaritmo negativo pK_a:

$$pK_a = -\log K_a \qquad [31]$$

Un valor elevado de pK_a corresponde a un valor muy pequeño de K_a (puesto que $K_a = 10^{-pK_a}$) y, por tanto, a un ácido muy débil. Veremos que el uso del pK_a en lugar de K_a simplifica la apariencia de muchas ecuaciones. Esto se debe a que la K_a del equilibrio de transferencia protónica está relacionada con la energía de Gibbs estándar de la reacción mediante

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K_a = (RT \ln 10) \times pK_a \qquad (32)$$

De hecho, operar con el pK_a es una forma indirecta de introducir la $\Delta_r G^\ominus$.

El equilibrio de transferencia protónica característico para una base B en agua es

$$B\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons HB^+\,(aq) + OH^-\,(aq) \qquad K = \frac{a_{HB^+}a_{OH^-}}{a_B a_{H_2O}}$$

En esta expresión, HB^+ es el **ácido conjugado** de la base B. En disoluciones diluidas la actividad del agua es 1 y el equilibrio se puede expresar en función de la **constante de basicidad**, K_b:

$$K_b = \frac{a_{HB^+}a_{OH^-}}{a_B} \qquad [33]$$

Aunque se puede utilizar la constante de basicidad para evaluar la fuerza de una base, normalmente el equilibrio de transferencia protónica que incluye una base se expresa en función del ácido conjugado.

$$HB^+\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_3O^+\,(aq) + B\,(aq) \qquad K_a = \frac{a_{H_3O^+}a_B}{a_{HB^+}}$$

Multiplicando las dos constantes K_a y K_b, se obtiene la relación entre la constante de acidez del ácido conjugado HB^+ y la constante de basicidad de la base B, que resulta

$$K_a K_b = K_w \qquad (34)$$

siendo K_w la **constante de autoprotólisis** del agua:

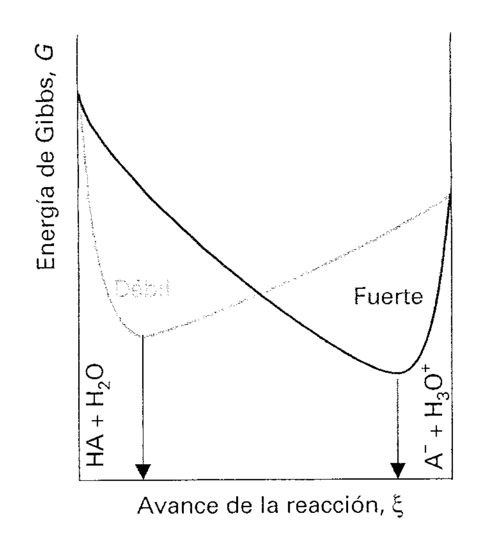
$$2H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_3O^+\,(aq) + OH^-\,(aq) \qquad K_w = a_{H_3O^+}a_{OH^-} \qquad [35]$$

A 25°C, $K_w = 1.008 \times 10^{-14}$ (pK_w = 14.00), indicando que pocas moléculas de agua están disociadas. Si por analogía con el pH se introduce pOH = $-\log a_{OH^-}$, se tiene:

$$pK_w = pH + pOH \qquad (36)$$

Puesto que las concentraciones molares de H_3O^+ y OH^- en agua pura son iguales resulta que, para agua pura a 25°C,

$$pH = \tfrac{1}{2}pK_w \approx 7.00 \qquad (37)$$



9.10 La energía de Gibbs de una disolución de un ácido débil presenta un mínimo situado cerca de HA, dando lugar a una débil desprotonación en el equilibrio. Para un ácido fuerte, el mínimo está situado cerca de los productos y la desprotonación es prácticamente completa.

(b) Cálculo del pH

El cálculo del pH de las disoluciones de ácidos y bases se discute ampliamente en los cursos de química general, por lo que esta sección recoge simplemente un resumen de este material. Para un ácido fuerte (uno que está totalmente disociado en disolución), la concentración molar de iones hidronio coincide con la concentración molar nominal[3] del ácido, ya que cada molécula HA genera un ion H_3O^+. Igualmente, para un hidróxido del Grupo 1 de fórmula MOH en disolución, la concentración molar de iones hidróxido coincide con la concentración molar nominal de la base, ya que cada molécula B genera un ion OH^-. Para los hidróxidos del Grupo 2, de fórmula $M(OH)_2$, la concentración de OH^- es el doble de la concentración molar nominal de la base. Por tanto, se puede estimar el pOH a partir de la concentración molar nominal de la base y convertirlo en el pH utilizando la Ec. 36.

Para un ácido o una base débiles, se debe tener en cuenta el grado de ionización analizando el equilibrio de transferencia protónica. Los distintos comportamientos mostrados en la Figura 9.10 ponen de manifiesto la diferencia entre ácidos o bases fuertes y débiles: los ácidos y bases fuertes son los que presentan un mínimo de la energía de Gibbs de la disolución situado cerca de los productos (ionizados); los ácidos y bases débiles presentan el mínimo situado cerca de los reactivos (no ionizados). Sin embargo, puesto que la extensión de la ionización es muy pequeña (en disoluciones típicas), en primera aproximación se acepta que la concentración molar de HA y B coincide con su valor nominal. Además, si se tiene en cuenta que las concentraciones molares de las especies producidas en la transferencia del protón son iguales (en buena aproximación), se puede simplificar la expresión de K_a en la Ec. 30, dando

$$K_a \approx \frac{[H_3O^+]^2}{[HA]} \quad \text{o } [H_3O^+] \approx (K_a\,[HA])^{1/2} \qquad \{38\}$$

Introduciendo logaritmos a ambos lados de la igualdad, se obtiene

$$pH \approx \tfrac{1}{2}pK_a - \tfrac{1}{2}\log\,[HA] \qquad \{39\}$$

Ilustración

El pK_a del ácido cianhídrico, HCN (aq), dado en la Tabla 9.1 es 9.31. Por tanto, el pH de 0.20 M HCN (aq) es

$$\begin{aligned} pH &\approx \tfrac{1}{2}pK_a - \tfrac{1}{2}\log\,[HCN] \\ &\approx \tfrac{1}{2}\times 9.31 - \tfrac{1}{2}\log 0.20 = 5.0 \end{aligned}$$

Autoevaluación 9.6 Calcular el pH de 0.10 M NH_3 (aq).

[11.1]

(c) Valoraciones ácido-base

En el punto estequiométrico[4] de una valoración de un ácido débil (como el CH_3COOH) y una base fuerte (NaOH) el analito (la disolución que se valora) se convierte en una disolución acuosa de una sal de ácido débil y base fuerte (acetato sódico). En este punto, la disolución contiene iones $CH_3CO_2^-$ y Na^+ junto con los iones que resulten de la autoprotólisis. La presencia de la base de Brønsted $CH_3CO_2^-$ hace que debamos esperar un pH superior a 7. En el punto estequiométrico de una valoración de una base débil (como el NH_3) y un ácido fuerte (HCl), el analito es una disolución de una sal de ácido fuerte y base débil (cloruro amónico)

Tabla 9.1* Constantes de acidez en agua a 298 K

	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
Ácido acético, CH_3COOH	4.75		
Ion amonio, NH_4^+	9.25		
Ácido carbónico, H_2CO_3	6.37	10.25	
Ácido cianhídrico	9.31		
Ácido fosfórico, H_3PO_4	2.12	7.21	12.67

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos* al final del volumen.

3 Por concentración molar nominal se entiende la concentración molar del soluto tal como se prepara, ignorando cualquier transferencia protónica.
4 El punto estequiométrico de una valoración se denomina normalmente punto de equivalencia.

que contiene iones NH_4^+ y Cl^-. Puesto que Cl^- es una base de Brønsted despreciablemente débil y NH_4^+ es un ácido de Brønsted débil, la disolución es ácida y su pH será inferior a 7.

En los próximos párrafos se desarrolla esta idea y se muestra cómo se puede predecir el pH en cualquier momento de la valoración. Supongamos que estamos valorando un volumen V_A de una disolución de un ácido débil de concentración molar nominal A_0 (el analito) con una disolución de una base fuerte MOH de concentración molar B (el valorante). Cuando se ha añadido al analito un volumen V_B de valorante, el volumen del analito es $V = V_A + V_B$.

Las aproximaciones que introduciremos se basan en que el ácido es débil y, por tanto, HA es más abundante que cualquier ion A^- presente en la disolución. Además, si HA está presente, suministra iones hidronio en una cantidad que excede con creces la que pueda provenir del equilibrio de autoprotólisis del agua. Finalmente, cuando está presente un exceso de base, los iones OH^- que suministra dominan sobre cualquier aportación de la autoprotólisis del agua. Al inicio de la valoración, el analito es una disolución de ácido débil, por lo que podemos utilizar la Ec. 39 para estimar su pH:

$$pH = \tfrac{1}{2} pK_a - \tfrac{1}{2} \log A_0 \qquad \{40\}$$

La correspondiente expresión para una disolución de una base débil es

$$pH = \tfrac{1}{2} pK_w + \tfrac{1}{2} pK_a + \tfrac{1}{2} \log B_0 \qquad \{41\}$$

Ilustración

El pH de 0.10 M HClO (aq) es

$$pH = \tfrac{1}{2} \times 7.43 - \tfrac{1}{2} \log 0.010 = 4.7$$

Se ha utilizado la información de la Tabla 9.1 de la *Sección de datos.*

Autoevaluación 9.7 Estimar el pH de 0.010 M NH_3 (aq).

[10.6]

Después de la adición de cierta cantidad de base (pero antes de alcanzar el punto estequiométrico), la concentración de iones A^- proviene prácticamente en su totalidad de la sal existente, ya que el ácido débil proporciona muy pocos iones A^-. Por tanto, $[A^-] = S$, concentración molar de la sal (la base). La cantidad de moléculas de HA que quedan es la cantidad inicial, A_0V_A menos las moléculas de HA que se han convertido en sal por la adición de la base, por lo que la concentración de HA es $A' = A - S$. Este cálculo ignora la pequeña pérdida de HA que resulta de su ionización en disolución. Así,

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+}a_{A^-}}{a_{HA}} \approx \frac{a_{H_3O^+}S}{A'} \qquad (42)$$

La deducción se ha realizado introduciendo la dudosa aproximación de que el coeficiente de actividad de los iones A^- es prácticamente 1. De ahí resulta que

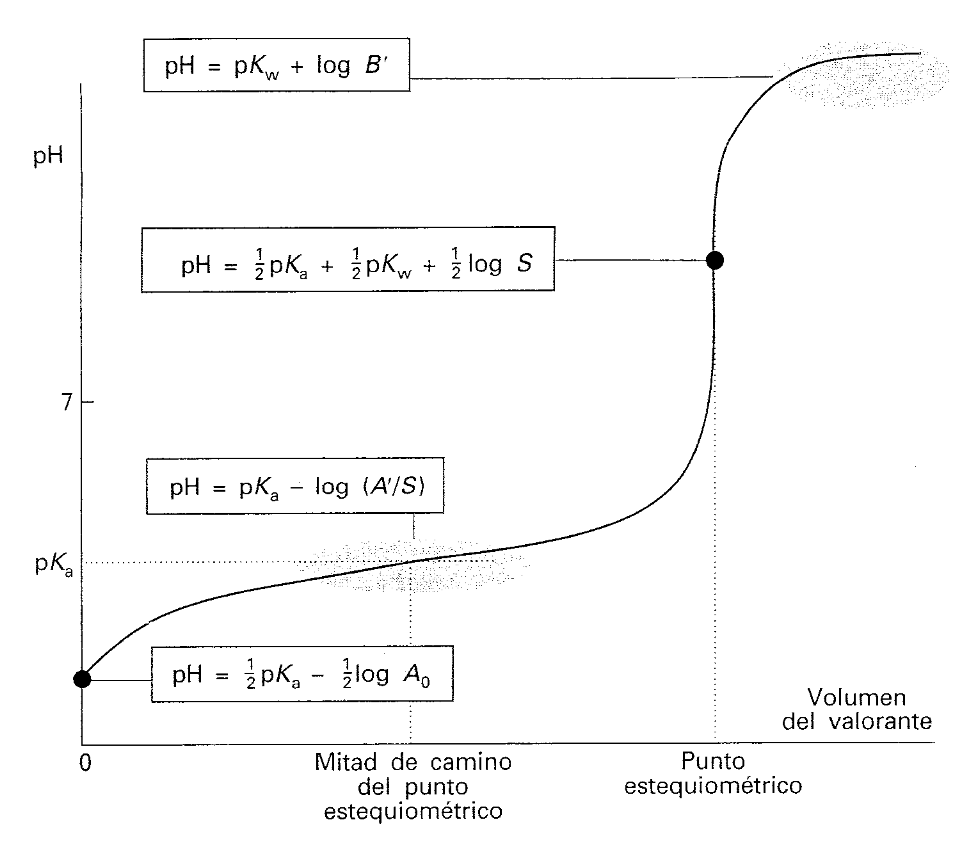
$$pH = pK_a - \log\left(\frac{A'}{S}\right) \qquad (43)$$

Esta expresión es la denominada **ecuación de Henderson-Hasselbalch.** La forma general de esta ecuación, en la que se plantea que A' es la concentración molar de ácido en la disolución y S es la concentración molar de base, es

$$pH = pK_a - \log \frac{[\text{ácido}]}{[\text{base}]} \qquad (44)$$

Cuando las concentraciones molares de ácido y sal (actuando como la base) son iguales,

$$pH = pK_a \qquad (45)$$



9.11 Esquema de las regiones de una curva de pH de una valoración de un ácido débil con una base fuerte, incluyendo las ecuaciones utilizadas en las diferentes regiones.

Así, se puede medir directamente el pK_a de un ácido a partir del pH de la mezcla. En la práctica, esto se consigue registrando el pH durante la valoración y midiendo el valor del pH que corresponde al punto que se halla situado a medio camino del punto estequiométrico (Fig. 9.11).

En el punto estequiométrico, los iones H_3O^+ de la disolución provienen del efecto de los iones OH^- sobre el equilibrio de autoprotólisis y los iones OH^- son los producidos por el equilibrio de transferencia del protón del H_2O al A^-. Puesto que por este camino sólo se forma una pequeña cantidad de HA, la concentración de iones A^- es prácticamente la de la sal, por lo que podemos escribir $[A^-] \approx S$. El número de iones OH^- que surge del equilibrio de transferencia protónica supera con creces al producido en la autoprotólisis del agua, por lo que podemos escribir $[HA] \approx [OH^-]$:

$$K_b = \frac{a_{HA}a_{OH^-}}{a_{A^-}} \approx \frac{[OH^-]^2}{S}$$

La constante de equilibrio de la protólisis de la base se puede expresar en función de la constante de acidez del ácido conjugado HA utilizando la Ec. 34 (que $K_aK_b = K_w$), de forma que

$$[OH^-] \approx \left(\frac{SK_w}{K_a}\right)^{1/2} \qquad \{46\}$$

Aplicando logaritmos negativos a ambos miembros,

$$pOH = \tfrac{1}{2}pK_w - \tfrac{1}{2}pK_a - \tfrac{1}{2}\log S$$

Finalmente, puesto que $pH = pK_w - pOH$, resulta que

$$pH = \tfrac{1}{2}pK_a + \tfrac{1}{2}pK_w + \tfrac{1}{2}\log S \qquad \{47\}$$

La expresión correspondiente al pH del punto estequiométrico de una valoración de un ácido fuerte y una base débil es

$$pH = \tfrac{1}{2}pK_a - \tfrac{1}{2}\log S \qquad \{48\}$$

Ilustración

El punto estequiométrico de una valoración de 25.00 mL de 0.100 HClO (aq) con 0.100 M NaOH (aq) se alcanza cuando la concentración molar de NaClO es 0.050 mol L^{-1} (puesto que el volumen de la disolución ha aumentado de 25.00 mL a 50.00 mL). Por tanto, el pH es

$$pH = \tfrac{1}{2}\times 7.43 + \tfrac{1}{2}\times 14.00 + \tfrac{1}{2}\log 0.050 = 10.1$$

Autoevaluación 9.8 Estimar el pH del punto estequiométrico de una valoración de 25.00 mL de 0.200 M NH_3 (aq) con 0.300 M HCl (aq).

[5.1]

Cuando se adiciona suficiente cantidad de una base fuerte como para sobrepasar el punto estequiométrico de la valoración, el exceso de base presente determina el pH. Entonces, $[H_3O^+] \approx K_w/[OH^-]$ por lo que, si denominamos B' a la concentración molar del exceso de base, podemos reescribir esta expresión

$$pH = pK_w + \log B' \qquad \{49\}$$

En esta expresión, como en todas las anteriores, las concentraciones molares deben incluir la variación de volumen que tiene lugar cuando se añade el valorante al analito.

En la Figura 9.11 se muestra una curva típica de pH de una valoración. Partiendo del valor dado por la fórmula del "ácido débil solo" (Ec. 40), el pH aumenta lentamente siguiendo los valores dados por la ecuación de Henderson-Hasselbalch (Ec. 44) hasta que nos aproximamos al punto estequiométrico. Entonces cambia bruscamente hasta más allá del valor dado por la fórmula de "la sal sola" (Ecs. 47 o 48). Posteriormente vuelve a ascender con menor rapidez hacia el valor dado por la fórmula de "base en exceso" (Ec. 49). Se puede determinar fácilmente el punto estequiométrico analizando la zona en la que el pH varía rápidamente alrededor del valor dado por la "fórmula de la sal sola" (Ecs. 47 o 48).

(d) Disoluciones amortiguadoras (tampones) e indicadores

La lenta variación del pH en las proximidades de $S = A'$, donde las concentraciones molares de la sal y del ácido son iguales, es la base del llamado **efecto amortiguador** (tampón), que refleja la capacidad de una disolución a oponerse a las variaciones de pH cuando se añaden a la disolución pequeñas cantidades de ácidos o bases fuertes. La base matemática del efecto amortiguador la da la dependencia logarítmica de la ecuación de Henderson-Hasselbalch (Ec. 44), que es bastante plana cerca de $pH = pK_a$. La base física del efecto amortiguador es que la existencia de abundante cantidad de un suministrador de iones A^- (puesto que está presente la sal) es capaz de eliminar la mayor parte de los iones H_3O^+ aportados en la adición el ácido fuerte; además, las numerosas moléculas de HA son capaces de suministrar iones H_3O^+ para reaccionar con cualquier base fuerte añadida.

Ejemplo 9.4 Estimación del pH de una disolución amortiguadora

Estimar el pH de una disolución amortiguadora acuosa que contiene 0.200 mol L^{-1} de KH_2PO_4 y 0.100 mol L^{-1} de K_2HPO_4.

Método El pH de una disolución de un ácido débil y su sal se puede estimar mediante la ecuación de Henderson-Hasselbalch. Para hacerlo, debemos identificar el ácido HA y la base conjugada A^-.

Respuesta En este ejemplo, el ácido es el anión $H_2PO_4^-$ y su base conjugada es el anión HPO_4^{2-}:

$$H_2PO_4^- \text{(aq)} + H_2O \text{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+ \text{(aq)} + HPO_4^{2-} \text{(aq)}$$

Se requiere, por tanto, la constante de acidez pK_{a2} del H_3PO_4 que, de acuerdo con la Tabla 9.1, es 7.21. Así, con $A' = 0.200$ mol L^{-1} y $S = 0.100$ mol L^{-1}, la Ec. 44 da el pH de la disolución, que resulta

$$\text{pH} = 7.21 - \log\left(\frac{0.200}{0.100}\right) = 6.91$$

Así pues, la disolución tampona alrededor de pH = 7.

Autoevaluación 9.9 Calcular el pH de una disolución amortiguadora acuosa que contiene 0.100 mol L^{-1} de NH_3 y 0.200 mol L^{-1} de NH_4Cl.

[8.95; redondeando: 9]

(e) Indicadores ácido-base

La rápida variación del pH cerca del punto estequiométrico de una valoración es la base de la actuación del indicador. Un **indicador ácido-base** generalmente es una molécula orgánica grande débilmente ácida, soluble en agua, que puede existir en la forma ácida (HIn) o en la forma base conjugada (In^-) que son de distinto color. Las dos formas están en equilibrio en disolución:

$$\text{HIn (aq)} + H_2O \text{(l)} \rightleftharpoons \text{In}^- \text{(aq)} + H_3O^+ \text{(aq)}$$

y, si suponemos que la disolución es suficientemente diluida como para que la actividad del agua sea 1, el equilibrio se puede describir mediante la constante

$$K_{In} = \frac{a_{H_3O^+}a_{In^-}}{a_{HIn}} \qquad [50]$$

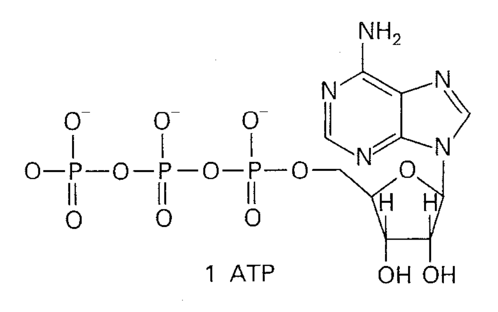
La razón de las formas ácida y básica a un pH dado se encuentra reordenando esta expresión

$$\log\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \approx pK_{In} - \text{pH} \qquad (51)$$

Así, cuando el pH es inferior al pK_{In}, el indicador está predominantemente en su forma ácida y presenta su color; cuando el pH es superior al pK_{In}, el indicador está mayoritariamente en su forma básica. El **punto final** es el pH de la disolución cuando las dos formas se encuentran en igual abundancia, lo que ocurre cuando pH = pK_{In}.

En el punto estequiométrico de una valoración ácido-base el pH cambia bruscamente varias unidades y, si el pH supera el pK_{In}, se produce un claro cambio de color. Con un buen indicador, el punto final coincide con el punto estequimétrico de la valoración.

Hay que tener la habilidad de utilizar un indicador que cambia de color a un pH acorde con el tipo de valoración. Así, en una valoración de ácido débil y base fuerte, el punto estequiométrico se produce al pH dado por la Ec. 47, por lo que se debe escoger un indicador que cambie a ese pH. A grosso modo, se requiere un indicador con $pK_{In} > 7$, ya que el punto estequiométrico aparece a pH > 7. De forma similar, en una valoración de ácido fuerte y base débil, se debe utilizar un indicador que cambie cerca del pH dado por la Ec. 48. Los puntos estequiométricos de tales valoraciones aparecen a pH < 7, por lo que se necesita un indicador con $pK_{In} < 7$.



1 ATP

9.6 Actividad biológica: la termodinámica del ATP

Una molécula bioquímica importante es la adenosina trifosfato, ATP (1). Su función es almacenar la energía que se extrae al metabolizar los alimentos, para suministrarla según conven-

ga a una amplia variedad de procesos biológicos. La base de la acción del ATP es su capacidad de ceder por hidrólisis su grupo fosfato terminal para formar adenosina difosfato (ADP):

$$\text{ATP (aq)} + H_2O\ (l) \longrightarrow \text{ADP (aq)} + P_i^-\ \text{(aq)} + H_3O^+\ \text{(aq)}$$

(P_i^- simboliza un grupo fosfato inorgánico, tal como $H_2PO_4^-$.) Esta reacción es exergónica y puede conducir a una reacción endergónica si se dispone de las enzimas adecuadas.

(a) Estados estándar biológicos

El estado estándar convencional de los iones hidrógeno (actividad unidad, pH = 0) no es apropiado en las condiciones biológicas normales. En bioquímica es usual adoptar el **estado estándar biológico** de pH = 7 (una actividad de 10^{-7}, disolución neutra). En esta sección adoptaremos este convenio y escribiremos las correspondientes funciones termodinámicas estándar como $G^{\oplus}$, $H^{\oplus}$ y $S^{\oplus}$ (algunos textos utilizan la notación $X^{\ominus\prime}$). La relación entre las energías de Gibbs estándar biológica y termodinámica de una reacción del tipo

$$A + \nu H^+\ \text{(aq)} \longrightarrow P \tag{52}$$

es

$$\Delta_r G^{\oplus} = \Delta_r G^{\ominus} + 7\nu RT \ln 10 \tag{53}$$

Obsérvese que si los iones hidrógeno no participan en la reacción ($\nu = 0$), no hay diferencia entre los dos valores estándar.

Justificación 9.4

La energía de Gibbs de reacción es

$$\Delta_r G = \mu_P - \mu_A - \nu\mu_{H^+}$$

Si todas las especies distintas de H^+ están en sus estados estándar, esta expresión se transforma en

$$\Delta_r G = \mu_P^{\ominus} - \mu_A^{\ominus} - \nu\mu_{H^+}$$

Teniendo en cuenta que

$$\mu_{H^+} = \mu_{H^+}^{\ominus} + RT \ln a_{H^+} = \mu_{H^+}^{\ominus} - (RT \ln 10) \times \text{pH}$$

(puesto que $\ln x = \ln 10 \log x$, con $\ln 10 = 2.303$), resulta

$$\Delta_r G = \mu_P^{\ominus} - \mu_A^{\ominus} - \nu\mu_{H^+}^{\ominus} + (RT\nu \ln 10) \times \text{pH}$$

La Ec. 53 se obtiene introduciendo pH = 7.

Ilustración

Analicemos la reacción

$$\text{NADH (aq)} + H^+\ \text{(aq)} \longrightarrow \text{NAD}^+\ \text{(aq)} + H_2\ (g)$$

a 37°C, condiciones en las que $\Delta_r G^{\ominus} = -21.8$ kJ mol^{-1}. NADH es la forma reducida del dinucleótido nicotinamida adenina y NAD^+ es su forma oxidada; estas moléculas juegan un importante papel en las últimas etapas del proceso respiratorio. Puesto que $\nu = 1$ y 7 ln 10 = 16.1, resulta

$$\Delta_r G^{\oplus} = -21.8\ \text{kJ mol}^{-1} + 16.1 \times (8.314\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}) \times (310\ \text{K})$$
$$= +\ 19.7\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Nótese que el valor estándar biológico es de signo contrario (en este ejemplo) al valor estándar termodinámico.

Autoevaluación 9.10 Para una reacción particular de la forma $A \rightarrow B + 2H^+$ en disolución acuosa, se ha obtenido una $\Delta_r G^{\ominus} = +20$ kJ mol^{-1} a 28°C. Estimar el valor de $\Delta_r G^{\oplus}$.

[−61 kJ mol^{-1}]

Los valores estándar de la hidrólisis del ATP a 37°C (310 K, temperatura de la sangre) son $\Delta_r G^{\oplus} = -30$ kJ mol^{-1}, $\Delta_r H^{\oplus} = -20$ kJ mol^{-1}, $\Delta_r S^{\oplus} = +34$ J K^{-1} mol^{-1}. Por tanto, en estas condiciones la hidrólisis es exergónica ($\Delta_r G^{\oplus} < 0$) lo que permite disponer de 30 kJ mol^{-1} para realizar otras reacciones. Además, puesto que la entropía de reacción es elevada, la energía de Gibbs de la reacción es sensible a la temperatura. Esta exergonicidad ha llevado a llamar al enlace ADP-fosfato "enlace fosfato de alta energía". El nombre pone de manifiesto la elevada tendencia a sufrir una reacción y no se debe confundir con enlace "fuerte". De hecho, incluso en sentido biológico, no es de muy "alta energía". La acción del ATP se fundamenta, precisamente, en su actividad intermedia. Así, actúa como un dador de fosfato frente a diferentes aceptores (por ejemplo, glucosa) pero es capaz de recargarse en el ciclo de la respiración interaccionando con dadores de fosfato más potentes.

(b) Metabolismo anaeróbico y aeróbico

Se puede calibrar la eficiencia de ciertos procesos biológicos en función de la $\Delta_r G^{\oplus}$ dada anteriormente, tal como veremos analizando el metabolismo aeróbico y anaeróbico. El metabolismo aeróbico consiste en una serie de reacciones en las que el oxígeno inhalado tiene un papel importante; el metabolismo anaeróbico es una forma de metabolismo en el que no participa el oxígeno inhalado. La fuente de energía de las células anaeróbicas es la glicólisis, oxidación parcial de la glucosa a ácido láctico, cuya $\Delta_r G^{\oplus} = -218$ kJ mol^{-1}, a la temperatura de la sangre. La entalpía de reacción estándar es −120 kJ mol^{-1}, indicando que la exergonicidad supera a la exotermicidad debido al elevado incremento de entropía que acompaña a la rotura de la molécula de glucosa. La glicólisis está acoplada a la reacción en la que dos moléculas de ADP se transforman en dos moléculas de ATP:

$$\text{Glucosa} + 2P_i^- + 2\text{ADP} \longrightarrow 2\ \text{Lactato}^- + 2\text{ATP} + 2H_2O$$

La energía de Gibbs de reacción estándar es (−218) − 2(−30) kJ mol^{-1} = −158 kJ mol^{-1}. La reacción es exergónica y, por tanto, espontánea: el metabolismo de la sangre ha servido para "recargar" el ATP.

El metabolismo por respiración aeróbica es mucho más eficiente. La energía de Gibbs estándar de la combustión de la glucosa es −2880 kJ mol^{-1}, lo que indica que si la oxidación finaliza en ácido láctico se está haciendo un mal uso de los recursos. En la respiración aeróbica la oxidación es completa y una serie extremadamente compleja de reacciones conserva la máxima cantidad posible de energía liberada. En la reacción global se generan 38 moléculas de ATP por cada molécula de glucosa consumida. Cada molécula de ATP extrae 30 kJ de los 2880 kJ suministrados por 1 mol de $C_6H_{12}O_6$ (180 g de glucosa), de lo que resulta un almacenamiento de 1140 kJ para posteriores usos.

Cada molécula de ATP puede utilizarse para generar una reacción endergónica cuya $\Delta_r G^{\oplus}$ no supere +30 kJ mol^{-1}. Por ejemplo, se puede producir la biosíntesis de sacarosa a partir de glucosa y fructosa (si se dispone del sistema enzimático conveniente) ya que la reacción es moderadamente endergónica con $\Delta_r G^{\oplus} = +23$ kJ mol^{-1}. La biosíntesis de las proteínas es fuertemente endergónica, no sólo debido a la variación de entalpía sino también a la fuerte disminución de entropía que se produce cuando se unen muchos aminoácidos para formar una secuencia concreta. Por ejemplo, la formación de un enlace peptídico es endergónica, con $\Delta_r G^{\oplus} = +17$ kJ mol^{-1}, pero la biosíntesis tiene lugar indirectamente y es equivalente al consumo de tres moléculas de ATP por cada eslabón. En una proteína moderadamente pequeña como la mioglobina, con alrededor de 150 enlaces peptídicos, sólo su construcción requiere 450 moléculas de ATP, lo que implica alrededor de 12 moles de glucosa por 1 mol de moléculas de proteína.

Ideas clave

Reacciones químicas espontáneas

9.1 El mínimo de energía de Gibbs
- ☐ avance de la reacción (ξ)
- ☐ energía de reacción de Gibbs ($\Delta_r G$, 1)
- ☐ relación de $\Delta_r G$ con los potenciales químicos de las especies (2)
- ☐ la condición de equilibrio (3)
- ☐ reacción exergónica
- ☐ reacción endergónica
- ☐ cociente de reacción (Q)
- ☐ energía de Gibbs de reacción estándar ($\Delta_r G^\ominus$, 6)
- ☐ la constante de equilibrio (K) en función de $\Delta_r G^\ominus$ (8)
- ☐ expresión general de $\Delta_r G$ en un punto arbitrario de la reacción (10)
- ☐ $\Delta_r G^\ominus$ en función de las energías de Gibbs de formación (11, 12)
- ☐ el cociente de reacción (13, 14)
- ☐ la constante termodinámica de equilibrio (18)
- ☐ relación entre constantes de equilibrio (19)

La respuesta del equilibrio a las condiciones

9.2 Cómo responde el equilibrio a las variaciones de presión
- ☐ respuesta de K a los catalizadores y a las variaciones de presión (21)
- ☐ efecto de la presión sobre la composición
- ☐ Principio de Le Chatelier del efecto de la presión

9.3 La respuesta del equilibrio a las variaciones de temperatura
- ☐ Principio de Le Chatelier del efecto de la temperatura
- ☐ Ecuación de van't Hoff del efecto de la temperatura sobre K (24)
- ☐ la constante de equilibrio a una temperatura en función de su valor a otra temperatura (26)

Aplicación a sistemas escogidos

9.4 Extracción de metales a partir de sus óxidos
- ☐ construcción e interpretación de un diagrama de Ellingham

9.5 Ácidos y bases
- ☐ clasificación de Brønsted-Lowry de ácidos y bases
- ☐ el pH de una disolución (27)
- ☐ base conjugada
- ☐ constante de acidez (29)
- ☐ importancia del pK_a (31)
- ☐ ácido conjugado
- ☐ constante de basicidad (33)
- ☐ relación entre K_a y K_b (34)
- ☐ constante de autoprotólisis (35)
- ☐ relación entre el pH y el pOH (36)
- ☐ pH de una disolución de un ácido débil (39)
- ☐ variación del pH a lo largo una valoración
- ☐ pH de una disolución de una base débil (41)
- ☐ la ecuación de Henderson-Hasselbalch del pH de una disolución mixta (43)
- ☐ el pH en el punto estequiométrico (punto de equivalencia) (47, 48)
- ☐ el pH después del punto estequiométrico (49)
- ☐ efecto amortiguador (efecto tampón)
- ☐ selección de disoluciones amortiguadoras
- ☐ indicador ácido-base
- ☐ constante de indicador (50)
- ☐ variación de la composición con el pH (51)
- ☐ selección de indicadores

9.6 Actividad biológica: la termodinámica del ATP
- ☐ la hidrólisis del ATP
- ☐ estado estándar biológico
- ☐ relación entre los estados estándar termodinámico y biológico (53)
- ☐ la eficiencia del metabolismo

Lecturas adicionales

Artículos de interés general

N.C. Craig, The chemists' delta. *J. Chem. Educ.* **64**, 668 (1987).

J. J. MacDonald, Equilibria and $\Delta G^\ominus$. *J. Chem. Educ.* **67**, 745 (1990).

H.R. Kemp, The effect of temperature and pressure on equilibria: a derivation of the van't Hoff rules. *J. Chem. Educ.* **64**, 482 (1987).

M. Deumiè, B. Boulil y O. Henri-Rousseau, On the minimum of the Gibbs free energy involved in chemical equilibrium: some further comments on the stability of the system. *J. Chem. Educ.* **64**, 201 (1987).

J.J. MacDonald, Equilibrium, free energy, and entropy: rates and differences. *J. Chem. Educ.* **67**, 380 (1990).

H. Xijun y Y. Xiuping, Influences of temperature and pressure on chemical equilibrium in non-ideal systems. *J. Chem. Educ.* **68**, 295 (1991).

A. Dumon, A. Lichanot y E. Poquet, Describing chemical transformation: from the extent of reaction ξ to the reaction advancement ratio χ. *J. Chem. Educ.* **70**, 29 (1993).

R. deLevie, Explicit expression of the general form of the titration curve in terms of concentration: writing a single closed-form expression for the titration curve for a variety of titrations without using approximations or segmentation. *J. Chem. Educ.* **70**, 209 (1993).

J. Gold y V. Gold, Le Chatelier's principle and the laws of van't Hoff. *Educ. in Chem.* **22**, 82 (1985).

R.T. Allsop y N.H. George, Le Chatelier-a redundant principle? *Educ. in Chem.* **21**, 54 (1984).

S.R. Logan, Entropy of mixing and homogeneous equilibria. *Educ. in Chem.* **25**, 44 (1988).

R.S. Treptow, Free energy versus extent of reaction: understanding the difference between ΔG and $\partial G/\partial \xi$. *J. Chem. Educ.* 73, 51 (1996).

G. Schmitz, The uncertainty of pH. *J. Chem. Educ.* 71, 117 (1994).

K. Anderson, Practical calculation of the equilibrium constant and the enthalpy of reaction at different temperatures. *J. Chem. Educ.* 71, 474 (1994).

Textos y fuentes de datos e información

M.J. Blandamer, *Chemical equilibria in solution.* Ellis Horwood/Prentice-Hall, Hemel Hempstead (1992).

K. Denbigh, *The principles of chemical equilibrium.* Cambridge University Press (1981).

R. Holub y P. Vónka, *The chemical equilibrium of gaseous system.* Reidel, Boston (1976).

W.R. Smith y R.W. Missen, *Chemical reaction equilibrium analysis.* Wiley, New York (1982).

J.T. Edsall y H. Guttfreund, *Biothermodynamics.* Wilay, New York (1983).

W.E. Dasent, *Inorganic energetics.* Cambridge University Press (1982).

D.A. Johnson, *Some thermodynamic aspects of inorganic chemistry.* Cambridge University Press (1982).

F.M. Harold, *The vital force: a study of bioenergetics.* W.H. Freeman & Co, New York (1986).

Ejercicios

9.1 (a) La constante de equilibrio de la isomerización del *cis*-2-buteno a *trans*-2-buteno es $K = 2.07$ a 400 K. Calcular la energía de Gibbs estándar de la reacción.

9.1 (b) La constante de equilibrio de la disociación del Br_2 a 1600 K es $K = 0.255$. Calcular la energía de Gibbs estándar de la reacción.

9.2 (a) La energía de Gibbs de reacción estándar de la isomerización del *cis*-2-penteno a *trans*-2-penteno a 400 K es -3.67 kJ mol^{-1}. Calcular la constante de equilibrio de la isomerización.

9.2 (b) La energía de Gibbs de reacción estándar de la descomposición del $CaCO_3$ en CaO y CO_2 a 1173 K es $+0.178$ kJ mol^{-1}. Calcular la constante de equilibrio de la isomerización.

9.3 (a) A 2257 K y a la presión total de 1.00 atm, en el equilibrio el agua está disociada en un 1.77 % mediante la reacción $2H_2O\,(g) \rightleftharpoons 2H_2\,(g) + O_2\,(g)$. Calcular (a) K, (b) $\Delta_r G^\ominus$ y (c) $\Delta_r G$ a esta temperatura.

9.3 (b) Para el equilibrio $N_2O_4\,(g) \rightleftharpoons 2NO_2\,(g)$, el grado de disociación, α_e, es 0.201 a 298 K y a una presión total de 1.00 bar. Calcular (a) $\Delta_r G$, (b) K y (c) $\Delta_r G^\ominus$ a 298 K.

9.4 (a) El tetraóxido de dinitrógeno está disociado en un 18.46 % a 25°C y 1.00 bar según el equilibrio $N_2O_4\,(g) \rightleftharpoons 2NO_2\,(g)$. Calcular (a) K, (b) $\Delta_r G^\ominus$, (c) K a 100°C sabiendo que $\Delta_r H^\ominus = +57.2$ kJ mol^{-1} en todo el intervalo de temperatura.

9.4 (b) El bromo molecular está disociado en un 24 % a 1600 K y 1.00 bar según el equilibrio $Br_2\,(g) \rightleftharpoons 2Br\,(g)$. Calcular (a) K, (b) $\Delta_r G^\ominus$, (c) K a 2000 K sabiendo que $\Delta_r H^\ominus = +112$ kJ mol^{-1} en todo el intervalo de temperatura.

9.5 (a) Utilizando la información de la *Sección de datos*, calcular la energía de Gibbs estándar y la constante de equilibrio a (a) 298 K y (b) 400 K de la reacción $PbO\,(s) + CO\,(g) \rightleftharpoons Pb\,(s) + CO_2\,(g)$. Suponer que la entalpía de reacción es independiente de la temperatura.

9.5 (b) Utilizando la información de la *Sección de datos*, calcular la energía de Gibbs estándar y la constante de equilibrio a (a) 25°C y (b) 50°C de la reacción $CH_4\,(g) + 3Cl_2\,(g) \rightleftharpoons CHCl_3\,(l) + 3HCl\,(g)$. Suponer que la entalpía de reacción es independiente de la temperatura.

9.6 (a) Estudiando la reacción en fase gas $2A + B \rightleftharpoons 3C + 2D$, se ha observado que cuando se mezclan 1.00 mol de A, 2.00 moles de B y 1.00 mol de D y se dejan llegar al equilibrio a 25°C, la mezcla resultante contiene 0.90 moles de C a la presión total de 1.00 bar. Calcular (a) las fracciones molares de cada una de las especies en equilibrio, (b) K_x, (c) K y (d) $\Delta_r G^\ominus$.

9.6 (b) Estudiando la reacción en fase gas $A + B \rightleftharpoons C + 2D$, se ha observado que cuando se mezclan 2.00 moles de A, 1.00 mol de B y 3.00 moles de D y se dejan llegar al equilibrio a 25°C, la mezcla resultante contiene 0.79 moles de C a la presión total de 1.00 bar. Calcular (a) las fracciones molares de cada una de las especies en equilibrio, (b) K_x, (c) K y (d) $\Delta_r G^\ominus$.

9.7 (a) La entalpía estándar de la reacción $Zn\,(s) + H_2O\,(g) \rightarrow ZnO\,(s) + H_2\,(g)$ es aproximadamente constante e igual a $+224$ kJ mol^{-1} entre 920 K y 1280 K. La energía de Gibbs de reacción estándar es $+33$ kJ mol^{-1} a 1280 K. Estimar la temperatura a la que la constante de equilibrio pasa a ser mayor que 1.

9.7 (a) La entalpía estándar de cierta reacción es aproximadamente constante e igual a $+125$ kJ mol^{-1} entre 800 K y 1500 K. La energía de Gibbs de reacción estándar es $+22$ kJ mol^{-1} a 1120 K. Estimar la temperatura a la que la constante de equilibrio pasa a ser mayor que 1.

9.8 (a) Se ha comprobado que la constante de equilibrio de la reacción $2C_3H_6\,(g) \rightleftharpoons C_2H_4\,(g) + C_4H_8\,(g)$ se ajusta a la expresión

$$\ln K = -1.04 - \frac{1088}{(T/K)} + \frac{1.51 \times 10^5}{(T/K)^2}$$

entre 300 K y 600 K. Calcular la entalpía de reacción estándar y la entropía de reacción estándar a 400 K.

9.8 (b) Se ha comprobado que la constante de equilibrio de una reacción se ajusta a la expresión

$$\ln K = -2.04 - \frac{1176}{(T/K)} + \frac{2.1 \times 10^7}{(T/K)^3}$$

entre 400 K y 500 K. Calcular la entalpía de reacción estándar y la entropía de reacción estándar a 450 K.

9.9 (a) La energía de Gibbs estándar de la reacción de isomerización del borneol ($C_{10}H_{17}OH$) a isoborneol en fase gas a 503 K es +9.4 kJ mol^{-1}. Calcular la energía de Gibbs de reacción en una mezcla que contiene 0.15 moles de borneol y 0.30 moles de isoborneol a una presión total de 600 Torr.

9.9 (b) La presión de equilibrio del H_2 (g) sobre uranio sólido e hidruro de uranio, UH_3, es 1.04 Torr a 500 K. Calcular la energía de Gibbs estándar de formación del UH_3 (s) a 500 K.

9.10 (a) Calcular el tanto por ciento de variación de la constante de equilibrio K_x de la reacción H_2CO (g) $\rightleftharpoons$ CO (g) + H_2 (g) provocado por el incremento de la presión total desde 1.0 bar a 2.0 bar a temperatura constante.

9.10 (b) Calcular el tanto por ciento de variación de la constante de equilibrio K_x de la reacción CH_3OH (g) + NOCl (g) $\rightleftharpoons$ HCl (g) + CH_3NO_2 (g) provocado por el incremento de la presión total desde 1.0 bar a 2.0 bar a temperatura constante.

9.11 (a) La constante de equilibrio de la isomerización del borneol ($C_{10}H_{17}OH$) a isoborneol en fase gas a 503 K es 0.106. Se calienta a 503 K una mezcla que contiene 7.50 g de borneol y 1.40 g de isoborneol en un recipiente de 5.0 L y se deja llegar al equilibrio. Calcular las fracciones molares de las dos sustancias en el equilibrio.

9.11 (b) La constante de equilibrio de la reacción N_2 (g) + O_2 (g) $\rightleftharpoons$ 2NO (g) a 2300 K es 1.69×10^{-3}. Se calienta a 2300 K una mezcla que contiene 5.0 g de nitrógeno y 2.0 g de oxígeno en un recipiente de 1.0 L y se deja llegar al equilibrio. Calcular las fracciones molares de las dos sustancias en el equilibrio.

9.12 (a) Utilizar los datos de la Tabla 2.6 de la *Sección de datos* para indicar cuál de las siguientes reacciones tiene una $K > 1$ a 298 K.

(a) HCl (g) + NH_3 (g) $\rightleftharpoons$ NH_4Cl (g)
(b) $2Al_2O_3$ (s) + 3Si (s) $\rightleftharpoons$ $3SiO_2$ (s) + 4Al (s)
(c) Fe (s) + H_2S (g) $\rightleftharpoons$ FeS (s) + H_2 (g)

9.12 (b) Utilizar los datos de la Tabla 2.6 de la *Sección de datos* para indicar cuál de las siguientes reacciones tiene una $K > 1$ a 298 K.

(a) FeS_2 (s) + $2H_2$ (g) $\rightleftharpoons$ Fe (s) + $2H_2S$ (g)
(b) $2H_2O_2$ (l) + H_2S (g) $\rightleftharpoons$ H_2SO_4 (l) + $2H_2$ (g)

9.13 (a) ¿A cuál de los equilibrios del Ejercicio 9.12a favorece (en el sentido de incrementar su K) un incremento de la temperatura a presión constante?

9.13 (b) ¿A cuál de los equilibrios del Ejercicio 9.12b favorece (en el sentido de incrementar su K) un incremento de la temperatura a presión constante?

9.14 (a) ¿Cuál es la entalpía estándar de una reacción en la que la constante de equilibrio (a) se dobla, (b) se reduce a la mitad cuando se incrementa la temperatura de 10 K a 298 K?

9.14 (b) ¿Cuál es la entalpía estándar de una reacción en la que la constante de equilibrio (a) se dobla, (b) se reduce a la mitad cuando se incrementa la temperatura de 15 K a 310 K?

9.15 (a) La energía de Gibbs estándar de formación del NH_3 (g) es −16.5 kJ mol^{-1} a 298 K. ¿Cuál es la energía de Gibbs de reacción cuando las presiones parciales de N_2, H_2 y NH_3 (tratados como gases ideales) son 3.0 bar, 1.0 bar y 4.0 bar, respectivamente? ¿Cuál es la dirección espontánea de la reacción en este caso?

9.15 (b) La presión de vapor de disociación del NH_4Cl a 427°C es 608 kPa, pero a 459°C aumenta hasta 1115 kPa. Calcular (a) la constante de equilibrio, (b) la energía de Gibbs de reacción estándar, (c) la entalpía estándar y (d) la entropía estándar de disociación, todas ellas a 427°C. Suponer que los vapores se comportan como gases ideales y que $\Delta_r H^\ominus$ y $\Delta_r S^\ominus$ son independientes de la temperatura en el intervalo dado.

9.16 (a) Estimar la temperatura a la que se descompone el $CaCO_3$ (calcita).

9.16 (b) Estimar la temperatura a la que se deshidrata el $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

9.17 (a) En el punto medio de la valoración de un ácido débil con una base fuerte el pH medido es 5.40. (a) ¿Cuál es la constante de acidez y el pK_a del ácido? (b) ¿Cuál es el pH de la disolución 0.015 M en el ácido?

9.17 (b) En el punto medio de la valoración de un ácido débil con una base fuerte el pH medido es 4.82. (a) ¿Cuál es la constante de acidez y el pK_a del ácido? (b) ¿Cuál es el pH de la disolución 0.025 M en el ácido?

9.18 (a) Calcular el pH de (a) 0.10 M NH_4Cl (aq), (b) 0.10 M $NaCH_3CO_2$ y (c) 0.100 M CH_3COOH (aq).

9.18 (b) Calcular el pH de (a) 0.10 M $NaHCO_2$ (aq), (b) 0.20 M $NaC_6H_5CO_2$ y (c) 0.150 M HCN (aq).

9.19 (a) Calcular el pH del punto estequiométrico de la valoración de 25.00 mL de ácido láctico 0.100 M con NaOH (aq) 0.175 M.

9.19 (b) Calcular el pH del punto estequiométrico de la valoración de 25.00 mL de ácido cloroso 0.100 M con NaOH (aq) 0.175 M. El pK_a del ácido cloroso es 1.96.

9.20 (a) Dibujar esquemáticamente la curva de pH de una disolución que contiene $NaCH_3CO_2$ (aq) 0.10 M y una cantidad variable de ácido acético.

9.20 (b) Dibujar esquemáticamente la curva de pH de una disolución que contiene $NaC_6H_5CO_2$ (aq) 0.15 M y una cantidad variable de ácido benzoico.

9.21 (a) Utilizando la información de la Tabla 9.1, seleccionar las disoluciones tampón adecuadas para (a) pH=2.2 y (b) pH=7.0.

9.21 (b) Utilizando la información de la Tabla 9.1, seleccionar las disoluciones tampón adecuadas para (a) pH=4.6 y (b) pH=10.8.

Problemas

Problemas numéricos

9.1 La constante de equilibrio de la reacción I_2 (s) + Br_2 (g) $\rightleftharpoons$ 2IBr (g) es 0.164 a 25°C. (a) Calcular $\Delta_r G^\ominus$ para esta reacción. (b) Se introduce bromo gas en un recipiente que contiene un exceso de yodo. Se ajustan la presión y la tempertaura a 0.164 atm y 25°C. Hallar la presión parcial del IBr (g) en el equilibrio. Suponer que todo el bromo es líquido y que la presión de vapor del yodo es despreciable. (c) En realidad, el yodo sólido tiene una presión de vapor mensurable a 25°C. En este caso, ¿cómo se tienen que modificar los cálculos?

9.2 Examinemos la reacción de disociación del metano, CH_4 (g), en sus elementos H_2 (g) y C (s, grafito). Calcular la constante de equilibrio a 298 K, sabiendo que $\Delta_f H^\ominus$ (CH_4, g) = −74.85 kJ mol^{-1} y que $\Delta_f S^\ominus$ (CH_4, g) = −80.67 J K^{-1} mol^{-1} a 298 K. (b) Calcular K a 50°C, suponiendo que $\Delta_f H^\ominus$ es independiente de la temperatura. (c) Calcular el grado de disociación, α_e, del metano a 25°C y a la presión total de 0.010 bar. (d) Sin realizar ningún cálculo, explicar cómo cambiará el grado de disociación de esta reacción cuando se varía la presión y la temperatura.

9.3 Entre 450 K y 715 K, la presión de equilibrio del H_2 sobre U (s) y UH_3 (s) se ajusta a la expresión

$$\ln(p/\text{Pa}) = 69.32 - \frac{1.464 \times 10^4}{T/\text{K}} - 5.65 \ln(T/\text{K})$$

Hallar la expresión para la entalpía de formación estándar del UH_3 (s) y calcular a partir de ella $\Delta_r C_p^\ominus$.

9.4 Se ha hallado que a elevadas temperaturas el grado de disociación, α_e, del CO_2 (g) en CO (g) y O_2 (g) varía con la temperatura según:

T/K	1395	1443	1498
$\alpha_e/10^{-4}$	1.44	2.50	4.71

Suponiendo que $\Delta_r H^\ominus$ es constante en este intervalo de temperaturas, calcular K, $\Delta_r G^\ominus$, $\Delta_r H^\ominus$ y $\Delta_r S^\ominus$. Introducir aproximaciones aceptables.

9.5 La entalpía estándar de la reacción de descomposición del $CaCl_2{\cdot}NH_3$ (s) en $CaCl_2$ (s) y NH_3 (g) es + 78 kJ mol^{-1} y es prácticamente constante entre 350 K y 470 K. La presión de equilibrio del NH_3 en presencia de $CaCl_2{\cdot}NH_3$ es 12.8 Torr a 400 K. Hallar una expresión para la dependencia con la temperatura de $\Delta_r G^\ominus$ en este intervalo.

9.6 Calcular la constante de equilibrio de la reacción CO (g) + H_2 (g) $\rightleftharpoons$ H_2CO (g), sabiendo que para la producción de formaldehído líquido $\Delta_r G^\ominus$ = +28.95 kJ mol^{-1} a 298 K y que la presión de vapor del formaldehído a esta temperatura es 1500 Torr.

9.7 Se evaporó ácido acético en un recipiente de 21.45 cm^3 de volumen a 437 K y una presión externa de 764.3 Torr y posteriormente se selló el recipiente. La masa de ácido presente en el recipiente sellado resultó ser 0.0519 g. Se repitió el experimento con el mismo recipiente, pero a 471 K, encontrándose 0.0380 g de ácido acético una vez sellado el recipiente. Calcular la constante de equilibrio de la dimerización del ácido en el vapor y la entalpía de vaporización.

9.8 Se ha investigado el posible uso de hidrógeno y monóxido de carbono en pilas de combustible, habida cuenta de sus solubilidad en sales fundidas. Se han estudiado [E. Desimoni y P.G. Zambonin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 2014 (1973)] sus solubilidades en una mezcla fundida $NaNO_3$ / KNO_3 con los siguientes resultados:

$$\log s(H_2) = -5.39 - \frac{768}{T/\text{K}} \qquad \log s(CO) = -5.98 - \frac{980}{T/\text{K}}$$

donde s es la solubilidad en mol cm^{-3} bar^{-1}. Calcular las entalpías molares de disolución estándar de los dos gases a 570 K.

9.9 Se puede seguir la disociación del I_2 midiendo la presión total, obteniéndose las siguientes series de resultados:

T/K	973	1073	1173
100 p/atm	6.244	7.500	9.181
$10^4\ n_I$	2.4709	2.4555	2.4366

donde n_I es la cantidad de átomos de I por mol de moléculas de I_2 en la mezcla que ocupa un volumen de 342.69 cm^3. Calcular las constantes de equilibrio de la disociación y la entalpía estándar de disociación a la temperatura media.

Problemas teóricos

9.10 Demostrar que si K_p aumenta con la presión, K_ϕ debe disminuir, con $K = K_p K_\phi$, siendo ϕ el coeficiente de fugacidad.

9.11 Expresar la constante de equilibrio de la reacción en fase gas A + 3B $\rightleftharpoons$ 2C en función del valor de equilibrio del avance de la reacción, ξ, sabiendo que inicialmente A y B están presentes en la proporción estequiométrica. Hallar una expresión para ξ en función de la presión total, p, de la mezcla reaccionante y hacer una representación esquemática de la expresión obtenida.

9.12 Cuando la luz atraviesa una cubeta de longitud l que contiene un gas capaz de absorberla a una presión p, la absorción que se produce es proporcional a pl. Analicemos el equilibrio $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ en el que NO_2 es la especie capaz de absorber. Demostrar que si se utilizan dos cubetas de longitudes l_1 y l_2 y las presiones necesarias para obtener la misma absorción son p_1 y p_2, respectivamente, entonces la constante de equilibrio viene dada por

$$K = \frac{(p_1\rho^2 - p_2)^2}{\rho(\rho - 1)(p_2 - p_1\rho)p^\ominus}$$

con $\rho = l_1/l_2$. Se han obtenido los siguientes datos [R.J. Nordstrum y W.H. Chan, *J. Phys. Chem.* **80**, 847 (1976)]:

Absorbencia	p_1/Torr	p_2/Torr
0.05	1.00	5.47
0.10	2.10	12.00
0.15	3.15	18.65

con l_1 = 395 mm y l_2 = 75 mm. Determinar la constante de equilibrio de la reacción.

9.13 Hallar la expresión para la energía de Gibbs de reacción estándar a la temperatura T' en función de su valor a otra temperatura T y de los coeficientes a, b y c de la expresión de la capacidad calorífica molar recogidos en la Tabla 2.2. Evaluar la energía de Gibbs de formación estándar del H_2O (l) a 372 K a partir de su valor a 298 K.

Problemas adicionales propuestos por Carmen Giunta y Charles Trapp

9.14 Thorn *et al.* han llevado a cabo recientemente un estudio sobre el Cl_2O (g) mediante ionización fotoelectrónica [R.P Thorn, L.J. Stief, S.-C Kuo y R.B. Klemm, *J. Phys. Chem.* **100**, 14178 (1996)]. Entre sus medidas obtuvieron $\Delta_f H^\ominus$ (Cl_2O) = +77.2 kJ mol^{-1}. Para obtener $\Delta_f H^\ominus$ (HOCl), combinaron esta medida con los datos existentes en la bibliografía sobre la reacción Cl_2O (g) + H_2O (g) $\rightarrow$ 2HOCl (g), para la que $K = 8.2 \times 10^{-2}$ y $\Delta_r S^\ominus$ = +16.38 J K^{-1} mol^{-1}, y con datos termodinámicos disponibles sobre el vapor de agua. Calcular esta entalpía de formación. Todos los datos corresponden a 298 K.

9.15 Se sabe que la dimerización del ClO en la estratosfera invernal antártica juega un importante papel en la disminución estacional de ozono de esa región. Las siguientes constantes de equilibrio están basadas en los cálculos realizados por Cox y Hayman [R.A. Cox y G.D. Hayman, *Nature*, **332**, 796 (1998)] sobre la reacción 2ClO (g) $\rightarrow$ $(ClO)_2$ (g).

T/K	233	248	258	268	273
K	4.13×10^8	5.00×10^7	1.45×10^7	5.37×10^6	3.20×10^6
T/K	280	288	295	303	
K	9.62×10^5	4.28×10^5	1.67×10^5	7.02×10^4	

(a) Deducir los valores de $\Delta_r H^\ominus$ y $\Delta_r S^\ominus$ de esta reacción. (b) Calcular con un ordenador la entalpía de formación estándar y la entropía molar estándar del $(ClO)_2$, sabiendo que $\Delta_f H^\ominus$ (ClO) = +101.8 kJ mol^{-1} y $S_m^\ominus$ (ClO) = 226.6 J K^{-1} mol^{-1} [*CRC Handbook* (1995)].

9.16 La lluvia ácida es uno de los problemas medioambientales en muchas partes de Europa occidental y en América del Norte. Para valorar la acidez de la precipitación, es importante tener una idea de la acidez del agua de lluvia natural. Suponiendo que el agua de lluvia natural (es decir, el agua de lluvia no contaminada con ácido nítrico o sulfúrico) está en equilibrio con CO_2 a 3.6×10^{-4} atm (la constante de la ley de Henry es 1.25×10^6 Torr), ¿cuál es el pH del agua de lluvia natural? ¿Cuál sería el pH del agua de lluvia natural en la época preindustrial, cuando la presión parcial de CO_2 era alrededor de 2.8×10^{-4} atm? Indicar las aproximaciones realizadas.

9.17 Los datos disponibles en la década de 1980 de $\Delta_f H^\ominus$ (SiH_2) fluctuaban entre 243 y 289 kJ mol^{-1}. Por ejemplo, el valor inferior se cita en el artículo resumen de Walsh [R. Walsh, *Acc. Chem. Res*, **14**, 246 (1981)]; posteriormente, el propio Walsh se inclina hacia valores de la franja superior del intervalo [H.M. Frey, R. Walsh y I.M. Watts, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1189 (1986)]. El valor superior lo dieron S.-K. Shin y J.L. Beauchamp [*J. Phys. Chem*, **90**, 1507 (1986)]. Si la entalpía de formación estándar tiene esa incertidumbre, ¿cuál será el intervalo de incertidumbre de la constante de equilibrio del proceso de formación del SiH_2 a partir de sus elementos a (a) 298 K y (b) 700 K?

9.18 Los hidratos del ácido nítrico han sido objeto de una especial atención como posibles catalizadores de reacciones heterogéneas que provocan el agujero de ozono antártico. Worsnop *et al.* han investigado la estabilidad termodinámica de estos hidratos en las condiciones características de la estratosfera polar invernal [D.R. Wornsop, L.E. Fox, M.S. Zahniser y S.C. Wofsy, *Science* **259**, 71 (1993)]. A partir de sus datos se han calculado las energías de Gibbs estándar de las siguientes reacciones a 190 K.

(1) H_2O (g) $\longrightarrow$ H_2O (s) $\Delta_r G^\ominus$ = −23.6 kJ mol^{-1}
(2) H_2O (g) + HNO_3 (g) $\longrightarrow$ $HNO_3{\cdot}H_2O$ (s) $\Delta_r G^\ominus$ = −57.2 kJ mol^{-1}
(3) $2H_2O$ (g) + HNO_3 (g) $\longrightarrow$ $HNO_3{\cdot}2H_2O$ (s) $\Delta_r G^\ominus$ = −85.6 kJ mol^{-1}
(4) $3H_2O$ (g) + HNO_3 (g) $\longrightarrow$ $HNO_3{\cdot}3H_2O$ (s) $\Delta_r G^\ominus$ = −112.8 kJ mol^{-1}

¿Qué sólido es el termodinámicamente más estable a 190 K si $p_{H_2O} = 1.3 \times 10^{-7}$ bar y $p_{HNO_3} = 4.1 \times 10^{-10}$ bar? (*Sugerencia:* calcular $\Delta_r G^\ominus$ para cada reacción en las condiciones planteadas; si se forma espontáneamente más de un sólido, analizar $\Delta_r G^\ominus$ de conversión de un sólido en otro.)

9.19 Alberty *et al* han publicado propiedades termoquímicas de hidrocarburos aromáticos policíclicos, muchas de ellas estimadas mediante el método de los grupos aditivos [R.A. Alberty, M.B. Chung y A.K. Reif, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 77 (1989)]. Aquí se presentan los datos de tres pirenos isómeros de fórmula $C_{20}H_{12}$ a 1000 K.

Especies	$\Delta_f H^\ominus$/(kJ mol^{-1})	$S_m^\ominus$/(J K^{-1} mol^{-1})
Perileno	+253.2	987.9
Benzo(e)pireno	+253.2	993.7
Benzo(a)pireno	+262.4	999.4

¿Cuáles son las fracciones molares de estos tres isómeros en el equilibrio a 1000 K?

10 Electroquímica de equilibrio

Magnitudes termodinámicas de iones en disolución

10.1 Magnitudes termodinámicas de formación

10.2 Actividades iónicas

Celdas electroquímicas

10.3 Semi-reacciones y electrodos

10.4 Tipos de pilas

10.5 Potenciales estándar

Aplicaciones de los potenciales estándar

10.6 La serie electroquímica

10.7 Constantes de solubilidad

10.8 Medida del pH y del p*K*

10.9 Magnitudes termodinámicas a partir de medidas del potencial de pila

Ideas clave

Lecturas adicionales

Ejercicios

Problemas

Los principios de la termodinámica introducidos hasta ahora pueden aplicarse a las disoluciones de electrolitos. Pero en el análisis de estos sistemas necesitamos tener en cuenta los coeficientes de actividad, que suelen ser bastante distintos de 1 debido a las fuertes interacciones iónicas de las disoluciones de electrolitos. Estos coeficientes se suelen considerar magnitudes empíricas, aunque es posible estimarlos en disoluciones muy diluidas.

La parte central del capítulo se dedica a la descripción de las magnitudes termodinámicas de reacciones que tienen lugar en celdas electroquímicas (pilas) en las que, a medida que avanza la reacción, se impulsan electrones por un circuito externo. Se puede utilizar un planteamiento termodinámico para deducir una expresión para el potencial eléctrico de tales celdas y para relacionarlo con la composición. De este desarrollo surgen dos temas básicos. Uno es la definición y tabulación de los potenciales estándar; el segundo es el empleo de estos potenciales estándar para predecir las constantes de equilibrio de reacciones químicas.

Aunque las magnitudes termodinámicas de las disoluciones de electrolitos se pueden discutir en función de potenciales químicos y actividades tal como se hizo con las disoluciones de no electrolitos, presentan algunas características diferentes. Una es la presencia de fuertes interacciones entre los iones de la disolución, lo que provoca fuertes desviaciones de la idealidad incluso en sistemas diluidos. Por tanto, nos debemos proveer de los medios necesarios para trabajar con coeficientes de actividad que difieren significativamente de 1. Una segunda característica es que, puesto que muchas reacciones en las que participan iones incluyen la transferencia de electrones, éstas se pueden estudiar (y utilizar) permitiendo que tengan lugar en una celda electroquímica (pila). Medidas similares a las descritas en este capítulo suministran datos muy útiles para el estudio de las características de las disoluciones de electrolitos y de los equilibrios iónicos en disolución.

Magnitudes termodinámicas de iones en disolución

Muchos de los conceptos descritos en capítulos anteriores son aplicables al estudio de las disoluciones de electrolitos. En esta sección nos centramos en las desviaciones de la idealidad.

10.1 Magnitudes termodinámicas de formación

La entalpía y la energía de Gibbs estándar de una reacción en la que participan iones en disolución se expresan en función de las entalpías y energías de Gibbs de formación estándar recogidas en la Tabla 2.6 de la *Sección de datos.* Estas magnitudes se utilizan de la misma forma que las de los compuestos neutros. Los valores de $\Delta_f H^\ominus$ y $\Delta_f G^\ominus$ corresponden a la formación de las disoluciones de iones a partir de sus elementos en sus estados de referencia. No obstante, no se pueden preparar disoluciones de cationes sin que vayan acompañados de sus correspondientes aniones. Así, aunque la entalpía estándar de una reacción global tal como

$$Ag\,(s) + \tfrac{1}{2}Cl_2\,(g) \longrightarrow Ag^+\,(aq) + Cl^-\,(aq)$$

para la que

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_f H^\ominus\,(Ag^+, aq) + \Delta_f H^\ominus\,(Cl^-, aq)$$

tiene sentido y se puede medir (y resulta ser -61.58 kJ mol^{-1}), las entalpías de las reacciones de formación individuales no se pueden medir.

(a) Magnitudes de formación estándar de iones

El problema se resuelve definiendo que un ion, por convenio el ion hidrógeno, tiene una entalpía y una energía de Gibbs de formación nulas:

$$\Delta_f H^\ominus\,(H^+, aq) = 0 \qquad \Delta_f G^\ominus\,(H^+, aq) = 0 \qquad [1]$$

a cualquier temperatura. En esencia, esta definición modifica los valores reales de las entalpías y energías de Gibbs de formación de los iones en una cantidad constante que se escoge de manera que el valor estándar de uno de ellos, H^+(aq), sea cero. Así, en la reacción

$$\tfrac{1}{2}H_2\,(g) + \tfrac{1}{2}Cl_2\,(g) \longrightarrow H^+\,(aq) + Cl^-\,(aq) \qquad \Delta_r G^\ominus = -131.23\ \text{kJ mol}^{-1}$$

podemos escribir

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_f G^\ominus\,(H^+, aq) + \Delta_f G^\ominus\,(Cl^-, aq) = \Delta_f G^\ominus\,(Cl^-,aq)$$

asignando a $\Delta_f G^\ominus$ (Cl^-, aq) el valor -131.23 kJ mol^{-1}. Todas las energías de Gibbs y entalpías de formación de los iones recogidas en las Tablas 10.1 y 2.6 se han calculado de la misma forma.

Ilustración

Asignado el valor de $\Delta_f G^\ominus$ (Cl^-, aq), podemos hallar el valor de $\Delta_f G^\ominus$ (Ag^+, aq) a partir de

$$Ag\,(s) + \tfrac{1}{2}Cl_2\,(g) \longrightarrow Ag^+\,(aq) + Cl^-\,(aq) \qquad \Delta_r G^\ominus = -54.12\ \text{kJ mol}^{-1}$$

obteniendo $\Delta_f G^\ominus$ (Ag^+, aq) = +77.11 kJ mol^{-1}.

Autoevaluación 10.1 La entalpía de formación estándar del $AgNO_3$(aq) es -99.4 kJ mol^{-1} a 298 K. Calcular la entalpía de formación estándar del ion nitrato en agua utilizando la entalpía de formación estándar del Ag^+(aq) de la Tabla 2.6

[-205.0 kJ mol^{-1}]

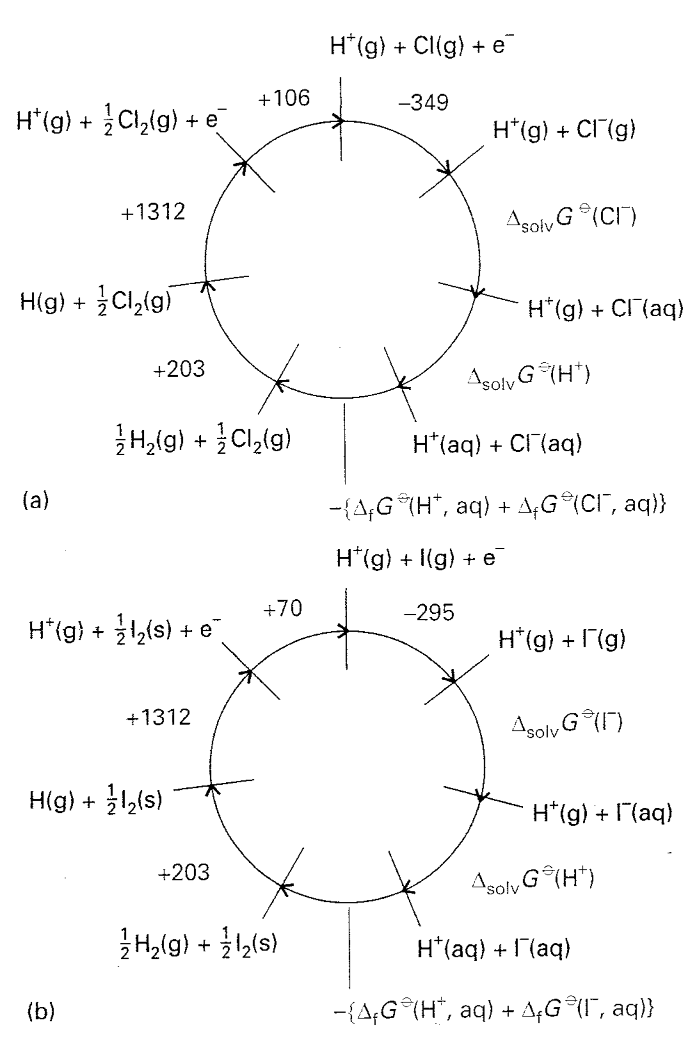
Tabla 10.1* Magnitudes termodinámicas estándar de formación de iones en disolución acuosa a 298 K

Ion	$\Delta_f H^\ominus$/(kJ mol^{-1})	$\Delta_f G^\ominus$/(kJ mol^{-1})
Cl^-	-167.2	-131.2
Cu^{2+}	$+64.8$	$+65.5$
H^+	0	0
K^+	-252.4	-283.3
Na^+	-240.1	-261.9
PO_4^{3-}	-1277.0	-1019.0

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos* al final del volumen; ver Tabla 2.6.

(b) Contribuciones a la energía de Gibbs de formación

Se pueden identificar los factores responsables de la magnitud de la energía de Gibbs de formación de un ion en disolución analizándola mediante un ciclo termodinámico. Como ejemplo, vamos a ver a qué se debe la diferencia entre las energías de Gibbs de formación



10.1 Ciclos termodinámicos para el análisis de las energías de Gibbs de solvatación (hidratación) y formación de (a) iones cloruro, (b) iones yoduro en disolución acuosa. Las variaciones de las energías de Gibbs a lo largo del ciclo suman cero puesto que *G* es una función de estado.

estándar del Cl^- y del I^- en agua, que son −131 kJ mol^{-1} y −52 kJ mol^{-1}, respectivamente. Lo haremos planteando que su formación en la reacción

$$\tfrac{1}{2}H_2\,(g) + \tfrac{1}{2}X_2\,(g) \longrightarrow H^+\,(aq) + X^-\,(aq)$$

es el resultado del conjunto de etapas mostradas en la Figura 10.1 (con los valores extraídos de la *Sección de datos*, concretamente de las Tablas 2.6, 13.4 y 13.5).[1] En cada caso se utiliza el hecho de que la suma de las energías de Gibbs de todas las etapas a lo largo de un ciclo cerrado es cero. De todo ello resulta

$$\Delta_f G^{\ominus}\,(Cl^-, aq) = 1272\ \text{kJ mol}^{-1} + \Delta_{solv}G^{\ominus}\,(H^+) + \Delta_{solv}G^{\ominus}\,(Cl^-)$$
$$\Delta_f G^{\ominus}\,(I^-, aq) = 1290\ \text{kJ mol}^{-1} + \Delta_{solv}G^{\ominus}\,(H^+) + \Delta_{solv}G^{\ominus}\,(I^-)$$

1 No se conocen las energías de Gibbs de formación estándar de iones en fase gas. Por tanto, hemos utilizado energías de ionización y afinidades electrónicas (Sección 13.4f) y hemos supuesto que cualquier diferencia en la energía de Gibbs en la formación del H^+, surgida de la conversión a entalpía y de la inclusión de las entropías, se anula con los correspondientes términos de la ganancia del electrón de X. Las conclusiones extraídas de los ciclos son, por tanto, únicamente aproximadas.

Tabla 10.2* Permitividades relativas (constantes dieléctrica) a 298K

	ϵ_r
Amoniaco	16.9 22.4 (a −33°C)
Benceno	2.274
Etanol	24.30
Agua	78.54

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos.*

Un punto importante a tener en cuenta es que el valor de $\Delta_f G^{\ominus}$ de un ion no está determinado por las propiedades del propio ion, sino que incluye contribuciones de la disociación, ionización e hidratación del hidrógeno. La diferencia entre los dos valores es

$$\Delta_f G^{\ominus}(Cl^-, aq) - \Delta_f G^{\ominus}(I^-, aq) = \Delta_{solv} G^{\ominus}(Cl^-) - \Delta_{solv} G^{\ominus}(I^-) - 18 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (2)$$

Las dos cantidades desconocidas son las energías de Gibbs de solvatación estándar $\Delta_{solv} G^{\ominus}$, que son las energías de Gibbs de reacción estándar de los procesos

$$M^+(g) \longrightarrow M^+(\text{disolución}) \qquad X^-(g) \longrightarrow A^-(\text{solución}) \quad (3)$$

Experimentalmente, sabemos que

$$\Delta_f G^{\ominus}(Cl^-, aq) - \Delta_f G^{\ominus}(I^-, aq) = -79 \text{ kJ mol}^{-1}$$

por lo que podemos concluir que

$$\Delta_{solv} G^{\ominus}(Cl^-) - \Delta_{solv} G^{\ominus}(I^-) = -61 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Las energías de Gibbs de solvatación de los iones individuales se pueden estimar mediante la ecuación deducida por Max Born, quien identificó $\Delta_{solv} G^{\ominus}$ con el trabajo eléctrico necesario para transferir un ion desde el vacío al disolvente, considerado como un dieléctrico continuo de permitividad relativa ε_r (Tabla 10.2). La **ecuación de Born** resultante, que se deduce en la *Justificación 10.1*, es

$$\Delta_{solv} G^{\ominus} = -\frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\varepsilon_0 r_i}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon_r}\right) \quad (4)$$

donde z_i es el número de cargas del ion y r_i su radio[2] (N_A es el número de Avogadro). Nótese que $\Delta_{solv} G^{\ominus} < 0$ y que es fuertemente negativa para iones pequeños con carga elevada en medios de permitividad relativa elevada. Para agua a 25°C,

$$\Delta_{solv} G^{\ominus} = -\frac{z_i^2}{(r_i/\text{pm})} \times (6.86 \times 10^4 \text{ kJ mol}^{-1}) \quad (5)$$

Justificación 10.1

Los conceptos de electrostática que se requieren en esta deducción se encuentran resumidos en *Información adicional 5.* La estrategia para el cálculo se basa en identificar la energía de Gibbs de solvatación con el trabajo necesario para transferir un ion desde el vacío hasta el disolvente. Este trabajo se calcula como diferencia entre el trabajo de carga del ion cuando se encuentra en la disolución y el trabajo de carga del mismo ion en el vacío. Consideramos el ion como una esfera de radio r_i situada en un medio de permitividad ε. Si la carga de la esfera es q, el potencial eléctrico, ϕ, en su superficie es,

$$\phi = \frac{q}{4\pi\varepsilon r_i}$$

El trabajo para adicionar una carga dq a la esfera es $\phi\, dq$. Por tanto, el trabajo total de carga de la esfera desde 0 a $z_i e$ es

$$w = \int_0^{z_i e} \phi\, dq = \frac{1}{4\pi\varepsilon r_i}\int_0^{z_i e} q\, dq = \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\varepsilon r_i}$$

Este trabajo eléctrico de carga, multiplicado por el número de Avogadro, es la energía de Gibbs molar de carga de los iones.

El trabajo de carga de un ion en el vacío se obtiene introduciendo $\varepsilon = \varepsilon_0$, la permitividad en el vacío. El valor correspondiente a la carga de un ion en un medio se obtiene in-

2 Se presentan radios iónicos en la Tabla 21.3.

troduciendo $\varepsilon = \varepsilon_r\varepsilon_0$, donde ε_r es la permitividad relativa del medio. El resultado es que la variación de la energía de Gibbs molar que acompaña a la transferencia de los iones del vacío al disolvente es la diferencia entre estas dos cantidades:

$$\Delta_{solv}G^{\ominus} = \frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r_i} - \frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\varepsilon_0 r_i}$$

que se transforma fácilmente en la Ec. 4.

Ilustración

Para ver cuán correctamente reproduce la ecuación de Born los datos experimentales, calculamos la diferencia entre los valores de $\Delta_f G^{\ominus}$ del Cl^- y del I^- en agua, con $\varepsilon_r = 78.54$ a 25°C, sabiendo que sus radios son 181 pm y 220 pm (Tabla 21.3), respectivamente:

$$\Delta_{solv}G^{\ominus}(Cl^-) - \Delta_{solv}G^{\ominus}(I^-) = -\left(\frac{1}{181} - \frac{1}{220}\right) \times (6.86 \times 10^4 \text{ kJ mol}^{-1})$$
$$= -67 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Esta diferencia estimada concuerda apreciablemente bien con la diferencia experimental.

Autoevaluación 10.2 Estimar el valor de $\Delta_{solv}G^{\ominus}(Cl^-, aq) - \Delta_{solv}G^{\ominus}(Br^-, aq)$ a partir de los datos experimentales y utilizando la ecuación de Born.

[-26 kJ mol^{-1} experimental; -29 kJ mol^{-1} calculada]

(c) Entropías estándar de iones en disolución

Aunque la entropía molar parcial del soluto en una disolución de electrolito se puede medir, no existe un método experimental que permita adscribir una parte de esta entropía a los cationes y otra parte a los aniones. Así, otra vez nos vemos forzados a definir la entropía molar parcial de una especie para, sobre esta base, generar una tabla de valores del resto de iones. Las entropías de los iones en disolución se suelen dar en una escala construida considerando cero la entropía estándar de los iones H^+ en agua a cualquier temperatura:

$$S^{\ominus}(H^+, aq) = 0 \qquad [6]$$

Se recogen valores basados en este criterio en la Tabla 10.3 y en mayor número en la Tabla 2.6 de la *Sección de datos*.

Puesto que las entropías de los iones en agua son valores relativos al ion hidrógeno en agua, pueden ser tanto positivas como negativas. Una entropía positiva significa que un ion tiene una entropía molar parcial mayor que el H^+ en agua y una entropía negativa significa que el ion tiene una entropía molar parcial menor que el H^+ en agua. Por ejemplo, la entropía del Cl^- (aq) es +57 J K mol^{-1} y la del Mg^{2+} (aq) es -128 J K mol^{-1}. Las entropías iónicas molares parciales varían tal como cabía esperar si se tiene en cuenta que están relacionadas con la extensión en la que los iones ordenan las moléculas de agua que los rodean en la disolución. Los iones pequeños con carga elevada inducen una estructura local en las moléculas de agua que lo rodean, disminuyendo el desorden de la disolución más que si se trata de iones grandes con cargas pequeñas. Se puede estimar la entropía molar estándar de tercer principio absoluta del protón en agua proponiendo un modelo para la estructura que induce, obteniéndose un valor que se aproxima a -21 J K mol^{-1}. El valor negativo indica que el protón induce orden en el disolvente.

Tabla 10.3* Entropías estándar de iones en disolución acuosa a 298 K

	$S_m^{\ominus}/(J\ K^{-1}\ mol^{-1})$	
Cl^-	+56.5	
Cu^{2+}	−99.6	
H^+	0	por definición
K^+	−102.5	
Na^+	−59.0	
PO_4^{3-}	−221.8	

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos*; ver Tabla 2.6.

10.2 Actividades iónicas

Las interacciones entre iones son tan intensas que la aproximación de reemplazar las actividades por molalidades es valida sólo en disoluciones muy diluidas (concentración total de iones inferior a 10^{-3} mol kg^{-1}), por lo que en estudios rigurosos se deben emplear actividades.

(a) Definición de actividad

Vimos en la Sección 7.7c que el potencial químico de un soluto en una disolución real está relacionado con la actividad a mediante

$$\mu = \mu^{\ominus} + RT \ln a \tag{7}$$

donde el estado estándar es una disolución hipotética de molalidad $b^{\ominus} = 1$ mol kg^{-1} en la que los iones se comportan idealmente. La actividad está relacionada con la molalidad,[3] b, por

$$a = \gamma b/b^{\ominus} \tag{8}$$

donde el coeficiente de actividad, γ, depende de la composición, molalidad y temperatura de la disolución. Cuando la disolución se aproxima a la idealidad (definida sobre la base del cumplimiento de la ley de Henry) a bajas molalidades, el coeficiente de actividad tiende a 1:

$$\gamma \rightarrow 1 \text{ y } a \rightarrow b/b^{\ominus} \text{ cuando } b \rightarrow 0 \tag{9}$$

Puesto que todas las desviaciones de la idealidad están incluidas en el coeficiente de actividad, se puede escribir el potencial químico[4]

$$\mu = \mu^{\ominus} + RT \ln b + RT \ln \gamma = \mu^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma \qquad \{10\}$$

donde μ^{ideal} es el potencial químico de una disolución ideal-diluida de la misma molalidad.

(b) Coeficientes de actividad iónicos medios

Si μ_+ es el potencial químico de un catión monovalente M^+ y μ_- es el de un anión monovalente X^-, la energía total de Gibbs de los iones en una disolución eléctricamente neutra es la suma de estas magnitudes molares parciales. La energía de Gibbs molar de una disolución ideal es

$$G_m^{\text{ideal}} = \mu_+^{\text{ideal}} + \mu_-^{\text{ideal}} \qquad (11)^{\circ}$$

Sin embargo, para una disolución real de M^+ y X^- de la misma molalidad,

$$\begin{aligned} G_m &= \mu_+ + \mu_- = \mu_+^{\text{ideal}} + \mu_-^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_+ + RT \ln \gamma_- \\ &= G_m^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_+\gamma_- \end{aligned} \tag{12}$$

Todas las desviaciones de la idealidad están incluidas en el último término.

No existe un método experimental para separar el producto $\gamma_+\gamma_-$ en contribuciones de los cationes y de los aniones. Lo máximo que se puede conseguir experimentalmente es asignar la responsabilidad de la no idealidad por un igual a los dos tipos de iones. Así, para un electrolito 1-1, se introduce el **coeficiente de actividad iónico medio** como la media geométrica[5] de los coeficientes individuales:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+\gamma_-)^{1/2} \qquad [13]$$

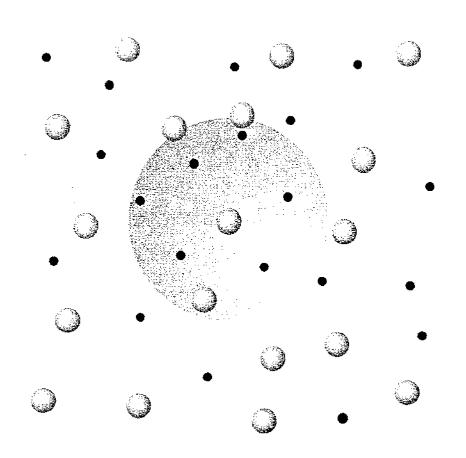
y los potenciales químicos de los iones individuales se expresan según

$$\mu_+ = \mu_+^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_{\pm} \qquad \mu_- = \mu_-^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_{\pm} \tag{14}$$

3 La recomendación de la IUPAC para este símbolo incluye tanto m como b; aunque se utiliza más la primera, b tiene la ventaja de que no se puede confundir con la masa, m.

4 De acuerdo con el convenio adoptado en los capítulos anteriores, se ha simplificado la notación interpretando b como $b/b^{\ominus}$ e identificando la ecuación con $\{\cdots\}$.

5 La media geométrica de x e y es $(xy)^{1/2}$.



10.2 La imagen que refleja la teoría de Debye-Hückel es la tendencia de los aniones a colocarse alrededor de los cationes, y de los cationes de hacerlo alrededor de los aniones (la esfera muestra una de tales regiones de agregación). Los iones se mueven sin parar, por lo que el dibujo representa el promedio temporal del movimiento.

La suma de estos dos potenciales químicos coincide con la de antes, Ec. 12, aunque ahora la no idealidad se distribuye por un igual.

Este planteamiento se puede generalizar al caso un compuesto M_pX_q que se disuelve dando una disolución de p cationes y q aniones a partir de cada unidad fórmula. La energía de Gibbs molar de los iones es la suma de sus energías de Gibbs molares parciales:

$$G_m = p\mu_+ + q\mu_- = G_m^{ideal} + pRT \ln \gamma_+ + qRT \ln \gamma_- \qquad (15)$$

Si se introduce el coeficiente de actividad iónico medio

$$\gamma_\pm = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{1/s} \qquad s = p + q \qquad [16]$$

y se escribe el potencial químico de cada ion como

$$\mu_i = \mu_i^{ideal} + RT \ln \gamma_\pm \qquad (17)$$

se obtiene una expresión similar a la Ec. 15 de G_m escribiendo

$$G = p\mu_+ + q\mu_- \qquad (18)$$

Sin embargo, ahora ambos tipos de iones tienen la misma responsabilidad sobre la no idealidad.

(c) La ley límite de Debye-Hückel

Lo más probable es que el largo alcance e intensidad de las interacciones coulómbicas entre iones sean los principales responsables de las desviaciones de la idealidad de las disoluciones de iones muy por encima del resto de contribuciones. Esta característica dominante es la base de la **teoría de Debye-Hückel** de las disoluciones iónicas, desarrollada por Peter Debye y Erich Hückel en 1923. Aquí presentamos un desarrollo cualitativo de la teoría y sus principales conclusiones. Un esquema del cálculo, que es un claro ejemplo de cómo se puede formular un problema que parece irresoluble desde un punto de vista físico, se presenta en la *Justificación 10.2*.

Los iones de carga opuesta se atraen. Por tanto, resulta más probable encontrar aniones cerca de los cationes en la disolución, y viceversa (Fig. 10.2). Globalmente la disolución es neutra, pero cerca de un ion dado existe un exceso de contra-iones (iones de carga opuesta). Promediando en el tiempo, es más probable que alrededor de un ion dado se encuentren contra-iones. Esta nube esférica, promediada en el tiempo, en la que los contra-iones superan en número a los iones de carga igual a la del ion central, tiene una carga neta igual en magnitud pero de signo opuesto a la del ion central y recibe el nombre de **atmósfera iónica**. La interacción electrostática de un ion central dado con su atmósfera iónica provoca la disminución de su energía y, por tanto, de su potencial químico. Esta disminución de energía surge de la diferencia entre la energía molar de Gibbs del soluto G_m y del su valor ideal G_m^{ideal}, por lo que se puede igualar a $sRT \ln \gamma_\pm$. La estabilización de los iones producida por la interacción con sus atmósferas iónicas es parte de la explicación de por qué los químicos utilizan normalmente disoluciones de electrolito diluidas, en las que la estabilización no es tan importante, cuando se quiere conseguir la precipitación de iones.

Según el modelo, a bajas concentraciones el coeficiente de actividad se puede calcular mediante la **ley límite de Debye-Hückel**

$$\log \gamma_\pm = -|z_+z_-| AI^{1/2} \qquad (19)$$

donde A = 0.509 para disoluciones acuosas a 25°C e I es la adimensional **fuerza iónica** de la disolución:

$$I = \tfrac{1}{2}\sum_i z_i^2 (b_i/b^\ominus) \qquad [20]$$

En esta expresión z_i es el número de cargas del ion i (positivo para los cationes y negativo para los aniones y b_i es su molalidad. Como iremos viendo, la fuerza iónica aparece siempre

Tabla 10.4 Fuerza iónica y molalidad, $I = k \times b/b^{\ominus}$

k	X^-	X^{2-}	X^{3-}	X^{4-}
M^+	1	3	6	10
M^{2+}	3	4	15	12
M^{3+}	6	15	9	42
M^{4+}	10	12	42	16

Por ejemplo, la fuerza iónica de una disolución de M_2X_3 de molalidad b, que se supone que da iones M^{3+} y X^{2-} en disolución, es $15b/b^{\ominus}$.

que se estudian disoluciones de iones. La suma se extiende sobre todos los iones que se hallan presentes en la disolución. Para disoluciones que contienen dos tipos de iones de molalidades b_+ y b_-,

$$I = \tfrac{1}{2}(b_+z_+^2 + b_-z_-^2)/b^{\ominus} \tag{21}$$

La fuerza iónica enfatiza la carga de los iones, al aparecer elevados al cuadrado los números de cargas. La Tabla 10.4 recoge la relación entre la fuerza iónica y la molalidad de una manera fácil de visualizar.

Justificación 10.2

Imaginemos una disolución en la que todos los iones ocupan sus posiciones reales pero en la que se han anulado las interacciones coulómbicas. La diferencia de la energía molar de Gibbs de las disoluciones ideal y real es igual a w_e, trabajo eléctrico de carga del sistema en esta distribución. Por tanto, para una sal M_pX_q,

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{w_e}{sRT} \qquad s = p + q \tag{22}$$

Debemos, pues, calcular primero la distribución final de los iones y posteriormente el trabajo de carga de esta distribución.

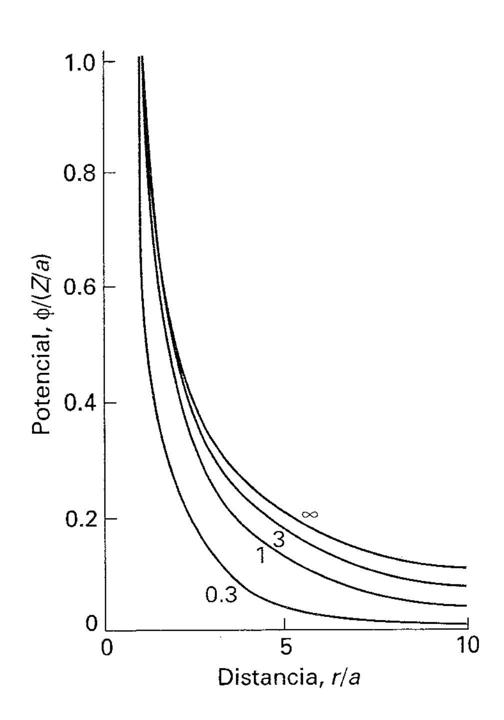
El potencial de Coulomb a una distancia r de un ion aislado de carga z_ie en un medio de permitividad ε es

$$\phi_i = \frac{Z_i}{r} \qquad Z_i = \frac{z_ie}{4\pi\varepsilon} \tag{23}$$

La atmósfera iónica provoca una disminución del potencial con la distancia más rápida de lo que implica esta dependencia. Este apantallamiento es un problema familiar en electrostática y su efecto se puede contabilizar reemplazando el potencial de Coulomb por el **potencial de Coulomb apantallado**, una expresión de la forma

$$\phi_i = \frac{Z_i}{r}\,e^{-r/r_D} \tag{24}$$

donde r_D es la llamada **longitud de Debye**. Cuando r_D es elevada, el potencial apantallado es virtualmente el mismo que el potencial no apantallado. En cambio, cuando es pequeña, el potencial apantallado es mucho menor que el no apantallado, incluso a distancias cortas (Fig. 10.3).



10.3 Variación del potencial de Coulomb apantallado con la distancia para diferentes valores de la longitud de Debye, r/a. Cuanto menor es la longitud de Debye más rápidamente disminuye el potencial hacia cero. En cada caso, a es una unidad arbitraria de longitud.

Para calcular r_D necesitamos conocer cómo varía la densidad de carga, ρ_i, de la atmósfera iónica (carga de una pequeña región dividida por el volumen de esta región) con la distancia al ion. Este paso se relaciona con otro resultado típico de la electrostática, según el cual la densidad de carga y el potencial están relacionados por la **ecuación de Poisson**. Puesto que únicamente se considera una atmósfera iónica esférica, podemos utilizar una forma simplificada de esta ecuación según la cual la densidad de carga varía sólo con la distancia al ion central:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\phi_i}{dr}\right) = -\frac{\rho_i}{\varepsilon} \tag{25}$$

Introduciendo la expresión del potencial apantallado, Ec. 24, resulta

$$r_D^2 = -\frac{\varepsilon\phi_i}{\rho_i} \tag{26}$$

Para resolver esta ecuación necesitamos relacionar ρ_i con ϕ_i.

Para el siguiente paso, nos fijaremos en que la energía de un ion depende de su cercanía al ion central y utilizaremos la distribución de Boltzmann para obtener la probabilidad de encontrar un ion en cada distancia. La energía de un ion de carga z_je a una dis-

tancia a la que experimenta el potencial ϕ_i del ion central i, relativa a su energía cuando está lejos en el seno de la disolución viene dada por el producto

$$E = z_j e \phi_i \tag{27}$$

Así, de acuerdo con la distribución de Boltzmann (ver *Introducción*), la razón entre la concentración molar, c_j, de los iones a una distancia r y la concentración molar en el seno de la disolución, c_j°, cuando la energía es cero, es:

$$\frac{c_j}{c_j^\circ} = e^{-E/kT} \tag{28}$$

La densidad de carga, ρ_i, a una distancia r del ion i es la concentración molar de cada tipo de ion multiplicada por la carga por mol de iones $z_i e N_A$. La cantidad eN_A, cantidad de carga de un mol de electrones, aparece muy a menudo en electroquímica, y se denomina **constante de Faraday**, F:

$$F = eN_A = 96.485 \text{ kC mol}^{-1} \qquad [29]$$

Sustituyendo,

$$\rho_i = c_+ z_+ F + c_- z_- F = c_+^\circ z_+ F e^{-z_+ e\phi_i/kT} + c_-^\circ z_- F e^{-z_- e\phi_i/kT} \tag{30}$$

En este punto necesitamos simplificar la expresión para evitar los inoportunos términos exponenciales. Puesto que la energía de interacción electrostática es pequeña comparada con kT, podemos escribir la Ec. 30 de la forma

$$\rho_i = (c_+^\circ z_+ + c_-^\circ z_-)F - (c_+^\circ z_+^2 + c_-^\circ z_-^2)\left(\frac{F^2 \phi_i}{RT}\right) + \cdots \tag{31}$$

(Para obtener esta expresión hemos reemplazado e por F/N_A e identificado $N_A k = R$.) El primer término de la expansión es nulo ya que es la densidad de carga en el seno de la disolución uniforme, y la disolución es eléctricamente neutra. Los términos no escritos se considera que son suficientemente pequeños como para no ser significativos. El único término que queda puede expresarse en función de la fuerza iónica, Ec. 20, teniendo en cuenta que en disoluciones acuosas diluidas se puede considerar que existen pequeñas diferencias entre la molalidad y la concentración molar y $c \approx b\rho$, siendo ρ la densidad del disolvente.

$$c_+^\circ z_+^2 + c_-^\circ z_-^2 \approx (b_+^\circ z_+^2 + b_-^\circ z_-^2)\rho = 2Ib^\ominus \rho$$

Con estas aproximaciones, la Ec. 31 se transforma en

$$\rho_i = -\frac{2\rho F^2 I b^\ominus \phi_i}{RT} \tag{32}$$

Podemos ahora resolver la Ec. 26 para r_D:

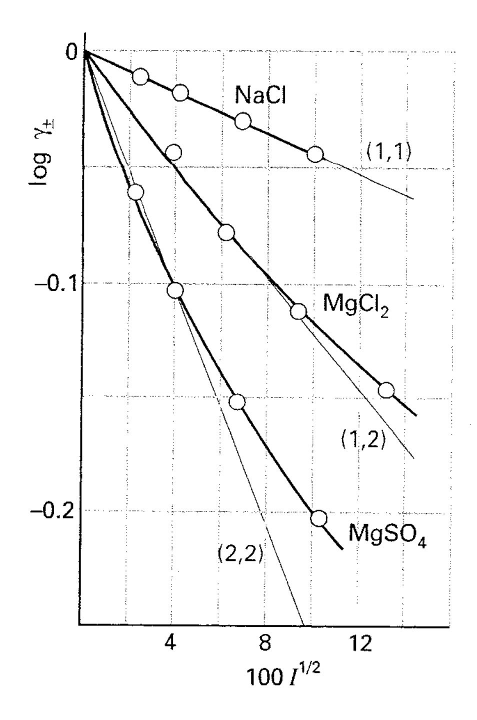
$$r_D = \left(\frac{\varepsilon RT}{2\rho F^2 I b^\ominus}\right)^{1/2} \tag{33}$$

Para calcular el coeficiente de actividad necesitamos el trabajo eléctrico de carga del ion central cuando está rodeado por su atmósfera. Para hacerlo, necesitamos conocer el potencial en el ion debido a su atmósfera, $\phi_{\text{atmósfera}}$. Este potencial es la diferencia entre el potencial total, dado por la Ec. 24, y el potencial debido al propio ion central:

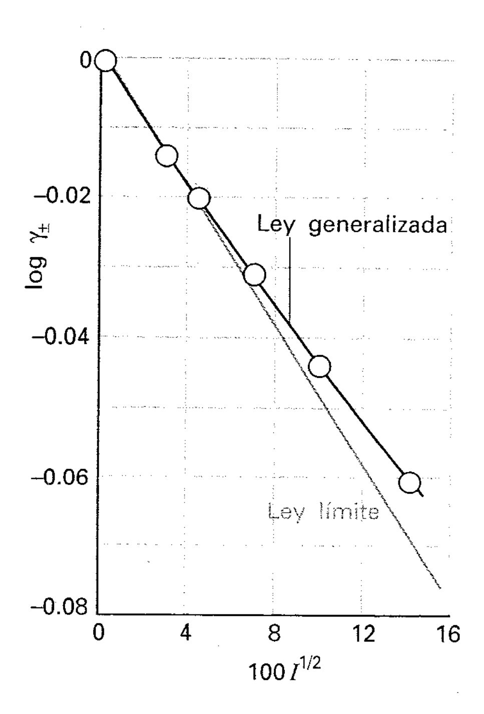
$$\phi_{\text{atmósfera}} = \phi - \phi_{\text{ion central}} = Z_i\left(\frac{e^{-r/r_D}}{r} - \frac{1}{r}\right) \tag{34}$$

El potencial en el ion central (a $r = 0$) se obtiene buscando el límite de esta expresión a $r \to 0$, resultando

$$\phi_{\text{atmósfera}}(0) = -\frac{Z_i}{r_D} \tag{35}$$



10.4 Comprobación experimental de la ley límite de Debye-Hückel. Aunque aparecen marcadas desviaciones a fuerzas iónicas moderadas, las pendientes en el límite de $I \to 0$ se ajustan bien a las previstas por la teoría, por lo que se puede aplicar la ley como extrapolación a molalidades muy bajas.



10.5 La ley de Debye-Hückel generalizada da resultados acordes con los experimentales para un amplio intervalo de molalidades (como se muestra aquí para un electrolito 1-1), pero falla a molalidades más elevadas.

Esta expresión muestra que el potencial de la atmósfera iónica es equivalente al potencial producido por una única carga de igual magnitud que la del ion central pero de signo opuesto, localizada a una distancia r_D del ion. Si la carga del ion central fuera q en lugar de z_ie, el potencial debido a la atmósfera debería ser

$$\phi_{\text{atmósfera}}(0) = -\frac{q}{4\pi\varepsilon r_D}$$

El trabajo necesario para añadir una carga dq a la región cuyo potencial eléctrico es $\phi_{\text{atmósfera}}(0)$ es

$$dw_e = \phi_{\text{atmósfera}}(0)\, dq$$

Así, el trabajo molar total para cargar completamente los iones es

$$w_e = N_A \int_0^{z_ie} \phi_{\text{atmósfera}}(0)\, dq = -\frac{N_A}{4\pi\varepsilon r_D}\int_0^{z_ie} q\, dq$$

$$= -\frac{N_A z_i^2 e^2}{8\pi\varepsilon r_D} = -\frac{z_i^2 F^2}{8\pi\varepsilon N_A r_D} \qquad (36)$$

De la Ec. 22 resulta que el coeficiente de actividad iónico medio de los iones es

$$\ln \gamma_\pm = \frac{pw_{e,+} + qw_{e,-}}{sRT} = -\frac{(pz_+^2 + qz_-^2)F^2}{8\pi\varepsilon s N_A RT r_D}$$

Sin embargo, $pz_+ + qz_- = 0$ por neutralidad, por lo que[6]

$$\ln \gamma_\pm = -\frac{|z_+z_-|F^2}{8\pi\varepsilon N_A RT r_D} \qquad (37)$$

Si se reemplaza r_D utilizando la Ec. 33 y se hace la conversión a logaritmos decimales, la expresión se transforma en la Ec. 19 con

$$A = \frac{F^3}{4\pi N_A \ln 10}\left(\frac{\rho b^\ominus}{2\varepsilon^3 R^3 T^3}\right)^{1/2} \qquad (38)$$

Ilustración

El coeficiente de actividad iónico medio de KCl (aq) 5.0×10^{-3} mol kg^{-1} a 25°C se calcula escribiendo

$$I = \tfrac{1}{2}(b_+ + b_-)/b^\ominus = b/b^\ominus$$

donde b es la molalidad de la disolución (y $b_+ = b_- = b$). Así, de la Ec. 19,

$$\log \gamma_\pm = -0.509 \times (5.0 \times 10^{-3})^{1/2} = -0.036$$

De ahí, $\gamma_\pm = 0.92$. El valor experimental es 0.927.

Autoevaluación 10.3 Calcular la fuerza iónica y el coeficiente de actividad iónico medio de $CaCl_2$ (aq) 1.00×10^{-3} mol kg^{-1} a 25°C.

[3.00×10^{-3} mol kg^{-1}, 0.880]

6 Para este paso, multiplicar $pz_+ + qz_- = 0$ por z_+ y también, por separado, por z_-; sumar las dos expresiones y reordenar el resultado utilizando $p + q = s$ y $z_+z_- = -|z_+z_-|$.

Tabla 10.5* Coeficientes de actividad iónicos medios en agua a 298 K

b/(mol kg^{-1})	KCl	$CaCl_2$
0.001	0.966	0.888
0.01	0.902	0.732
0.1	0.770	0.524
1.0	0.607	0.725

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos.*

Se aplica el apelativo de "ley límite" a la Ec. 19 debido a que las disoluciones de iones con molalidades moderadamente elevadas pueden tener coeficientes de actividad que difieren de los valores dados por esta expresión, aunque todas ellas se ajustan en el límite de molalidades bajas. En la Tabla 10.5 se presentan algunos valores experimentales de los coeficientes de actividad de sales de diferentes tipos de valencia. La Figura 10.4 muestra la representación de alguno de estos valores frente a $I^{1/2}$, comparándolos con las rectas teóricas calculadas mediante la Ec. 19. El ajuste observado a molalidades muy bajas (inferiores a 1 mmol kg^{-1}, dependiendo de la carga) es extraordinariamente bueno lo que evidencia la calidad del modelo. No obstante, las desviaciones del comportamiento teórico a molalidades más elevadas son significativas, indicando que las aproximaciones sólo son válidas a concentraciones muy bajas.

(d) Ley de Debye-Hückel generalizada

Cuando la fuerza iónica de la disolución es demasiado elevada para que se cumpla la ley límite, el coeficiente de actividad se puede estimar a partir de la **ley de Debye-Hückel generalizada**:

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+z_-|I^{1/2}}{1 + BI^{1/2}} \qquad (39)$$

siendo B una nueva constante adimensional. Aunque se puede interpretar B como una medida de la distancia de máxima aproximación de los iones, es mejor considerar que es un parámetro empírico ajustable. En la Figura 10.5 se ha representado una curva con estas premisas. Es evidente que la Ec. 39 es capaz de reproducir los coeficientes de actividad en un moderado intervalo de disoluciones diluidas (hasta alrededor de 0.1 mol kg^{-1}); sin embargo, el ajuste continúa siendo muy malo a 1 mol kg^{-1}.

Las teorías actuales sobre los coeficientes de actividad de solutos iónicos utilizan una camino indirecto. Se establece una teoría sobre la dependencia del coeficiente de actividad del *disolvente* con la concentración de soluto, estimando posteriormente el coeficiente de actividad del soluto mediante la ecuación de Gibbs-Duhem (Ec. 7.12). Los resultados son razonablemente correctos para disoluciones de molalidad superior a 0.1 mol kg^{-1} y son útiles para el estudio de disoluciones de mezclas de sales, como el agua de mar.

10.6 Tipos de electrodo típicos: (a) metal/ion metálico; (b) metal/sal insoluble; (c) gas y (d) electrodos redox.

Celdas electroquímicas

Una **celda electroquímica** consta de **dos electrodos**, o conductores metálicos, en contacto con un **electrolito**, un conductor iónico (que puede ser una disolución, un líquido o un sólido). Un electrodo y su electrolito conforman un **compartimento electródico (semipila)**. Los dos electrodos pueden estar situados en el mismo compartimento. En la Tabla 10.6 se presentan los diferentes tipos de electrodos que se han esquematizado en la Figura 10.6. Un "metal inerte" incluido en el montaje actuará como fuente o sumidero de electrones, sin tener otro papel en la reacción que el de hacer de catalizador. Si los electrolitos son diferentes, los dos compartimentos se deben unir mediante un **puente salino**, que es una disolución concentrada de electrolito embebida en un gel de agar que completa el circuito y permite que la pila funcione.

Una **pila galvánica** es una celda electroquímica que genera electricidad como resultado de una reacción espontánea que se produce en su interior. Una **celda electrolítica** es una celda electroquímica en la que una fuente externa de corriente impulsa una reacción no espontánea.

10.3 Semi-reacciones y electrodos

En los cursos de química general debimos haber aprendido que una **oxidación** es la extracción de electrones de las especies y una **reducción** es la adición de electrones a las especies.

Tabla 10.6 Diferentes tipos de electrodo

Tipo de electrodo	Denominación	Par redox	Semi-reacción
Metal/ion metálico	M (s)|M^+ (aq)	M^+/M	M^+ (aq) + e^- → M (s)
Electrodo de gas	Pt (s)|X_2 (g)|X^+ (aq)	X^+/X_2	X^+ (aq) + e^- → $\frac{1}{2}X_2$ (g)
	Pt (s)|X_2 (g)|X^- (aq)	X_2/X^-	$\frac{1}{2}X_2$ (g) + e^- → X^- (aq)
Metal/sal insoluble	M (s)|MX (s)|X^- (aq)	MX/M, X^-	MX (s) + e^- → M (s) + X^- (aq)
Redox	Pt (s)|M^+ (aq), M^{2+} (aq)	M^{2+}/M^+	M^{2+} (aq) + e^- → M^+ (aq)

Una **reacción redox** es una reacción en la que se produce una transferencia de electrones de una especie a otra. La transferencia de electrones puede ir acompañada de otros procesos, como la transferencia de un átomo o de un ion, pero el efecto neto es la transferencia electrónica y, por consiguiente, una variación del número de oxidación de un elemento. El **agente reductor** (o "reductor") es el dador de electrones; el **agente oxidante** (u "oxidante") es el aceptor de electrones.

(a) Semi-reacciones

Cualquier reacción redox se puede expresar como una diferencia de dos **semi-reacciones** de reducción, que son reacciones hipotéticas que muestran la ganancia de electrones. Por ejemplo, la reducción de los iones Cu^{2+} por zinc se puede expresar como diferencia de las dos semi-reacciones siguientes:

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$$

Restando las dos (cobre – zinc) se obtiene

$$Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \longrightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq) \tag{40}$$

Incluso las reacciones que no son redox se pueden expresar como diferencia de dos semi-reacciones de reducción.

Ejemplo 10.1 Expresar una reacción en función de semi-reacciones

Expresar la disolución del cloruro de plata en agua como diferencia de dos semi-reacciones de reducción.

Método Primero, escribir la reacción global. Después seleccionar uno de los reactivos y escribir una semi-reacción en la que se reduzca dando uno de los productos. Restar la semi-reacción de la reacción global para identificar la segunda semi-reacción. Finalmente, escribir la segunda semi-reacción como una reducción.

Respuesta La ecuación química de la reacción global es

$$AgCl(s) \longrightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Seleccionamos como semi-reacción la reducción del AgCl (exactamente, la reducción de Ag(I) del AgCl a Ag(0)):

$$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$$

Restando esta ecuación de la reacción global tenemos

$$-e^- \longrightarrow Ag^+(aq) - Ag(s)$$

que se puede reordenar para dar

$$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$$

Comentario No existe cambio neto del número de oxidación del AgCl, por lo que no se trata de una reacción redox.

Autoevaluación 10.4 Expresar la formación del H_2O a partir de H_2 y O_2 en una disolución ácida (una reacción redox) como diferencia de dos semi-reacciones de reducción.

[$4H^+ (aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2 (g)$, $O_2 (g) + 4H^+ (aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O (l)$]

Las sustancias oxidadas y reducidas en una semi-reacción forman un **par redox**, denominado Ox/Red. Así, los pares redox mencionados anteriormente son Cu^{2+}/Cu y Zn^{2+}/Zn. En general escribimos el par redox como Ox/Red y la correspondiente semi-reacción de reducción como

$$\mathrm{Ox} + \nu e^- \longrightarrow \mathrm{Red} \qquad (41)$$

A menudo resulta útil expresar la composición de un compartimento electródico en función del cociente de reacción, Q, de la semi-reacción. Este cociente se define de la misma forma que el cociente de reacción de la reacción global, ignorando los electrones. Así, para la semi-reacción $Cu^{2+} (aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$, se escribe

$$Q = \frac{1}{a_{Cu^{2+}}}$$

Se ha considerado que la actividad del metal puro es la unidad (estado estándar del elemento) (recuérdese la Tabla 7.3).

Ejemplo 10.2 Escritura de la semi-reacción y el cociente de reacción de un electrodo

Escribir la semi-reacción y el cociente de reacción de la reducción del oxígeno a agua en una disolución diluida ácida.

Método El primer paso es un simple problema de balance: utilizar los iones H^+ para igualar los átomos de H y electrones para igualar la carga. Para el cociente de reacción, incluir las actividades de los productos en el numerador y de los reactivos (distintos a los electrones) en el denominador.

Respuesta La reducción del O_2 en disolución ácida produce H_2O según la semi-reacción

$$O_2 (g) + 4H^+ (aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O (l)$$

El correspondiente cociente de reacción de la semi-reacción es

$$Q = \frac{a^2_{H_2O}}{a^4_{H^+} (f_{O_2}/p^{\ominus})} \approx \frac{p^{\ominus}}{a^4_{H^+} p_{O_2}}$$

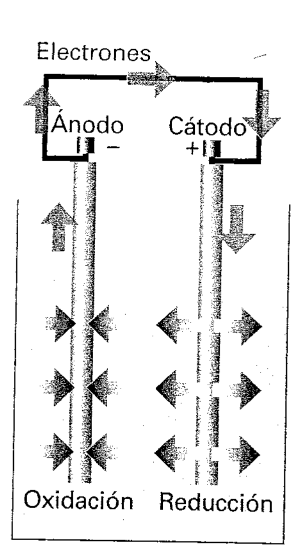
Las aproximaciones introducidas en el segundo paso son que la actividad del agua es 1 (puesto que la disolución es diluida y el agua es prácticamente pura) y que el oxígeno se comporta como un gas ideal.

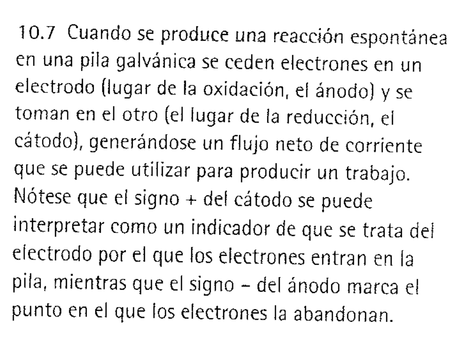
Autoevaluación 10.5 Escribir la semi-reacción y el cociente de reacción de un electrodo de cloro gas.

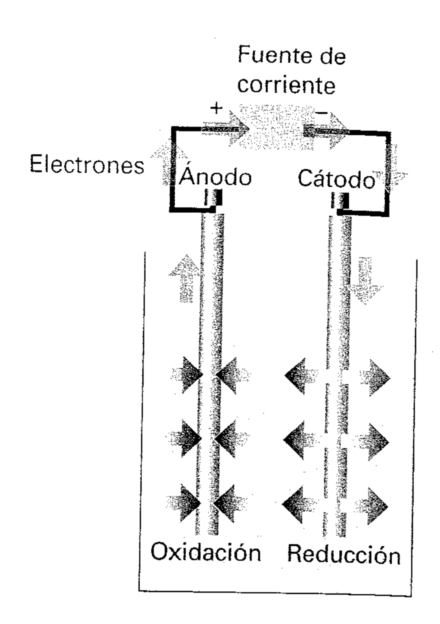
[$Cl_2 (g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^- (aq)$, $Q = a^2_{Cl^-} p^{\ominus}/p_{Cl_2}$]

(b) Reacciones en los electrodos

En una celda electroquímica, los procesos de reducción y oxidación responsables de la reacción global están separados en el espacio: la oxidación tiene lugar en un compartimento




10.7 Cuando se produce una reacción espontánea en una pila galvánica se ceden electrones en un electrodo (lugar de la oxidación, el ánodo) y se toman en el otro (el lugar de la reducción, el cátodo), generándose un flujo neto de corriente que se puede utilizar para producir un trabajo. Nótese que el signo + del cátodo se puede interpretar como un indicador de que se trata del electrodo por el que los electrones entran en la pila, mientras que el signo − del ánodo marca el punto en el que los electrones la abandonan.



10.8 En una celda electrolítica, una fuente externa fuerza el paso de los electrones por el circuito. Aunque el cátodo continúa siendo el lugar de la reducción, ahora es el electrodo negativo, mientras que el ánodo, el lugar de la oxidación, es positivo.

electródico y la reducción en el otro. Cuando se produce la reacción, los electrones cedidos en la oxidación

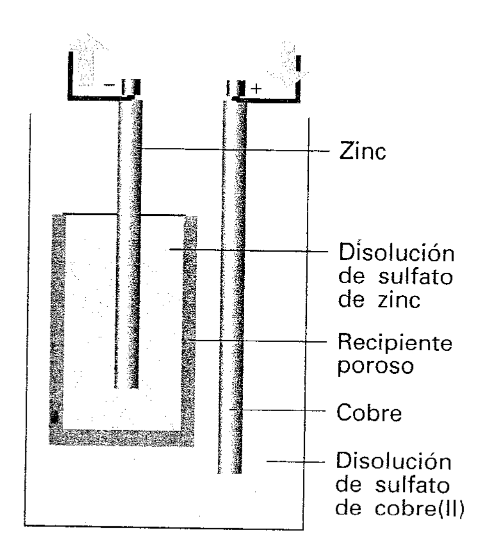
$$\mathrm{Red}_1 \longrightarrow \mathrm{Ox}_1 + \nu\, e^-$$

en un electrodo pasan a través del circuito externo y vuelven a entrar en la celda por el otro electrodo, donde son consumidos en la reducción:

$$\mathrm{Ox}_2 + \nu\, e^- \longrightarrow \mathrm{Red}_2$$

El electrodo en el que tiene lugar la oxidación se llama **ánodo**; el electrodo en el que se produce la reducción se llama **cátodo**.

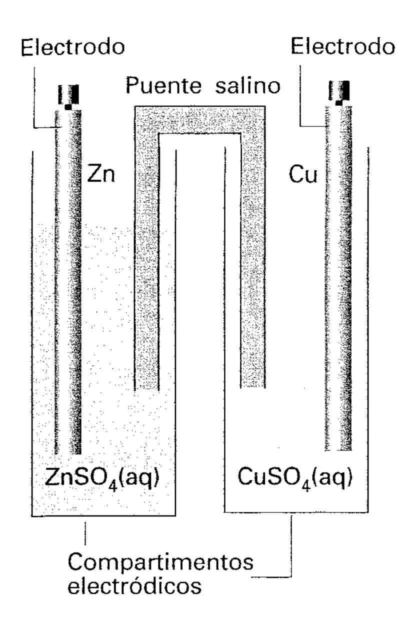
En una *pila galvánica*, el cátodo tiene un potencial superior al del ánodo: las especies que sufren la reducción, Ox_2, toman electrones de este electrodo (el cátodo, Fig. 10.7), dejando en el una carga positiva relativa (lo que corresponde a un potencial elevado). En el ánodo, la oxidación da lugar a una transferencia de electrones hacia el electrodo, dando lugar a una carga negativa relativa (lo que corresponde a un menor potencial). En una *celda electrolítica*, el ánodo continúa siendo el lugar de la oxidación (por definición), pero ahora los electrones deben extraerse de las especies del compartimento ya que la oxidación no tiene lugar espontáneamente, y en el cátodo debe haber un suministro de electrones para producir la reducción. Así, en una celda electrolítica el ánodo debe ser mantenido positivo respecto al cátodo (Fig. 10.8).



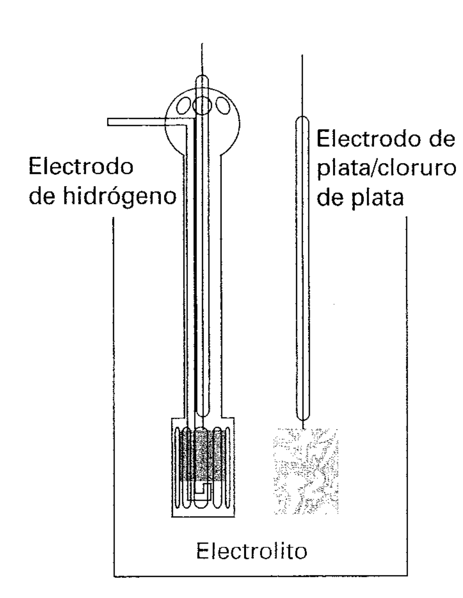
10.9 Una versión de la pila Daniell. El electrodo de cobre es el cátodo y el electrodo de zinc es el ánodo. Los electrones abandonan la pila desde el electrodo de zinc y vuelven a entrar a través del de cobre.

10.4 Tipos de pilas

El tipo más simple de celda contiene un electrolito común para los dos electrodos (como en la Fig. 10.7). En algunos casos es necesario sumergir los electrodos en electrolitos diferentes, como en la "pila Daniell" en la que el par redox de un electrodo es Cu^{2+}/Cu y el del otro es Zn^{2+}/Zn (Fig. 10.9). En una **pila de concentración en el electrolito**, los compartimentos



10.10 El puente salino, en esencia un tubo en U invertido que contiene una disolución concentrada de sal embebida en un gel, presenta dos potenciales de unión líquida opuestos que prácticamente se anulan.



10.11 Una pila típica para la medida de potenciales estándar está constituida por un electrodo de hidrógeno (a la izquierda) y un electrodo del par de interés (a la derecha).

electródicos son idénticos en todo excepto en la concentración de los electrolitos. En una **pila de concentración en el electrodo** los propios electrodos tienen diferentes concentraciones, o bien porque son electrodos de gases operando a diferentes presiones o bien porque son amalgamas (disoluciones en mercurio) de diferentes concentraciones.

(a) Potenciales de unión líquida

En una pila con dos disoluciones de electrolito diferentes en contacto, como en la pila Daniell, aparece una diferencia de potencial adicional a lo largo de la interfase entre los dos electrolitos, el **potencial de unión líquida**, E_{ul}. Otro ejemplo de potencial de unión líquida es el que surge entre disoluciones de ácido clorhídrico de distinta concentración. En el contacto, los iones H^+ más móviles se difunden hacia el interior de la disolución más diluida. Los iones Cl^- más voluminosos les siguen, aunque al principio con mayor lentitud, provocando la aparición de una diferencia de potencial. Tras un breve intervalo, el potencial alcanza un valor que permite que los dos iones difundan a la misma velocidad. Las pilas de concentración en el electrolito presentan siempre unión líquida; las pilas de concentración en el electrodo no.

Se puede reducir la contribución de la unión líquida al valor del potencial de la pila (a 1 o 2 mV aproximadamente) uniendo los dos compartimentos electródicos mediante un puente salino (Fig. 10.10). La razón del éxito del puente salino radica en que los potenciales de unión líquida que aparecen en los dos extremos son quasi independientes de las concentraciones de las dos disoluciones diluidas y, además, prácticamente se contrarrestan.

(b) Notación

En la notación de las pilas, los límites de fase se simbolizan mediante una barra vertical. Por ejemplo, la pila de la Figura 10.11 se representa por

$$Pt|H_2\,(g)|HCl\,(aq)|AgCl\,(s)|Ag\,(s)$$

Un potencial de unión líquida se simboliza por $\vdots$, de forma que la pila de la Figura 10.9 se representa

$$Zn\,(s)|ZnSO_4\,(aq)\vdots CuSO_4\,(aq)|Cu\,(s)$$

Una línea vertical doble, ||, simboliza una interfase en la que se considera que se ha eliminado el potencial de unión líquida. Así, la pila de la Figura 10.10 se representa por

$$Zn\,(s)|ZnSO_4\,(aq)||CuSO_4\,(aq)|Cu\,(s)$$

Una pila de concentración en el electrolito en la que se supone que se ha eliminado el potencial de unión líquida se representa

$$Pt|H_2\,(g)|HCl\,(aq,\,b_1)||HCl\,(aq,\,b_2)|H_2\,(g)|Pt$$

(c) La reacción de la pila

La corriente producida por una pila galvánica surge de la reacción química espontánea que tiene lugar en su interior. La reacción que tiene lugar en la pila es la reacción escrita suponiendo que el electrodo de la derecha es el cátodo y, por tanto, la reacción espontánea es aquella en la que la reducción se produce en el compartimento de la derecha. Después veremos cómo predecir si el electrodo de la derecha es realmente el cátodo; si lo es, entonces la reacción de la pila es espontánea tal como está escrita. Si resulta que el cátodo es el electrodo de la izquierda, entonces la reacción espontánea es la reacción de la pila invertida.

Para escribir la reacción de la pila que corresponde a un cierto diagrama, escribimos primero la semi-reacción de la derecha como una reducción (puesto que suponemos que es

espontánea). Después le restamos la semi-reacción de reducción de la izquierda (que ha de corresponder al electrodo en el que tiene lugar de la oxidación). Así en la pila

$$Zn\,(s)|ZnSO_4\,(aq)||CuSO_4\,(aq)|Cu\,(s)$$

los dos electrodos y sus correspondientes semi-reacciones son

$$\text{Derecha:}\quad Cu^{2+}\,(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu\,(s)$$
$$\text{Izquierda:}\quad Zn^{2+}\,(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn\,(s)$$

La reacción de la pila es la diferencia:

$$Cu^{2+}\,(aq) + Zn\,(s) \longrightarrow Cu\,(s) + Zn^{2+}\,(aq)$$

(d) El potencial de la pila

Una pila en la que la reacción global no ha alcanzado el equilibrio puede realizar un trabajo eléctrico a medida que la reacción impulsa electrones por el circuito externo. El trabajo que puede producir una cierta transferencia de electrones depende de la diferencia de potencial entre los dos electrodos. Esta diferencia de potencial recibe el nombre de **potencial de pila** y se mide en volts, V. Cuando el potencial de pila es elevado, un número dado de electrones circulando entre los electrodos puede producir gran cantidad de trabajo eléctrico. Cuando el potencial de pila es pequeño, el mismo número de electrones sólo podrá producir una pequeña cantidad de trabajo. Una pila en la que la reacción global está en equilibrio no puede producir trabajo y, por tanto, su potencial de celda es cero.

De acuerdo con lo que estudiamos en la Sección 4.6d, sabemos que el trabajo eléctrico máximo que un sistema (la pila) puede producir lo da el valor de ΔG y, en particular que, para un proceso espontáneo (en el que tanto ΔG como w son negativos) a temperatura y presión constantes,

$$w_{e,\,max} = \Delta G \tag{42}$$

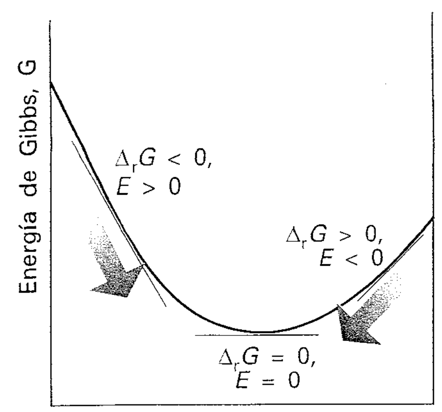
En consecuencia, para llevar a cabo determinaciones termodinámicas en la pila midiendo el trabajo que se puede hacer, debemos asegurar previamente que la pila opera reversiblemente. Sólo entonces se está produciendo el trabajo máximo y sólo entonces se puede utilizar la Ec. 42 para correlacionar el trabajo con ΔG. Además, vimos en la Sección 9.1 que la energía de Gibbs de reacción, $\Delta_r G$, es realmente una derivada evaluada a una composición especificada de la mezcla reaccionante. Por tanto, para medir $\Delta_r G$ debemos asegurar que la pila está operando reversiblemente a una composición constante especificada. Ambas condiciones se cumplen si se mide el potencial de la pila cuando se contrarresta exactamente mediante una fuente de potencial, situación en la que la reacción de la pila se produce reversiblemente y la composición es constante: en efecto, la reacción de la pila está preparada para evolucionar, pero realmente no lo hace. La diferencia de potencial resultante es el denominado **potencial de pila a intensidad cero**, E (históricamente y aún habitualmente, la "fuerza electromotriz", fem, de la pila).

(e) Relación entre E y $\Delta_r G$

La relación entre la energía de Gibbs de reacción y el potencial de pila a intensidad cero es

$$-\nu FE = \Delta_r G \tag{43}$$

donde F es la constante de Faraday. Esta ecuación, que se deduce en la *Justificación 10.3*, es la clave para relacionar las medidas eléctricas y las magnitudes termodinámicas. Es la base de todo lo que sigue.



10.12 Justificamos en el Capítulo 9 que la dirección espontánea de una reacción coincide con la disminución de la energía de Gibbs. Si expresamos ésta en función del potencial de pila E, podremos expresar la dirección del cambio espontáneo en función de dicho potencial. Así, la reacción es espontánea tal como se ha escrito (de izquierda a derecha de la figura) si $E > 0$. Si $E < 0$, la reacción espontánea es la opuesta. Cuando la reacción de la pila está en equilibrio, el potencial de pila es cero.

Justificación 10.3

Analicemos la variación de G que se produce cuando la reacción de la pila avanza en una cantidad infinitesimal $d\xi$ a una composición dada. Vimos en la *Justificación 9.1* que, a temperatura y presión constantes, G varía según

$$dG = \sum_J \mu_J \, dn_J = \sum_J \nu_J \mu_J \, d\xi$$

La energía de Gibbs de reacción, $\Delta_r G$, a una composición dada es

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \sum_J \nu_J \mu_J$$

Por lo que podemos escribir

$$dG = \Delta_r G \, d\xi$$

El máximo trabajo distinto al de expansión que puede realizar la reacción al avanzar un $d\xi$, a temperatura y presión constantes, será

$$dw_e = \Delta_r G \, d\xi$$

Este trabajo es infinitesimal, de forma que la composición del sistema se mantiene virtualmente constante cuando se produce.

Si suponemos que la reacción avanza un $d\xi$, se deben transferir $\nu \, d\xi$ electrones desde el ánodo al cátodo. La carga total transportada entre los dos electrodos cuando se produce este cambio es $-\nu e N_A \, d\xi$ (puesto que $\nu \, d\xi$ es la cantidad de electrones y la carga por mol de electrones es $-eN_A$). Por tanto, la carga total transportada es $-\nu F \, d\xi$ al ser $eN_A = F$.

El trabajo realizado cuando se transfiere una carga infinitesimal $-\nu F \, d\xi$ desde el ánodo al cátodo es igual al producto de la carga por la diferencia de potencial E (ver Tabla 2.1 e *Información adicional 5*):

$$dw_e = -\nu F E \, d\xi$$

Cuando se iguala esta relación con la anterior, se elimina $d\xi$ y se obtiene la Ec. 43.

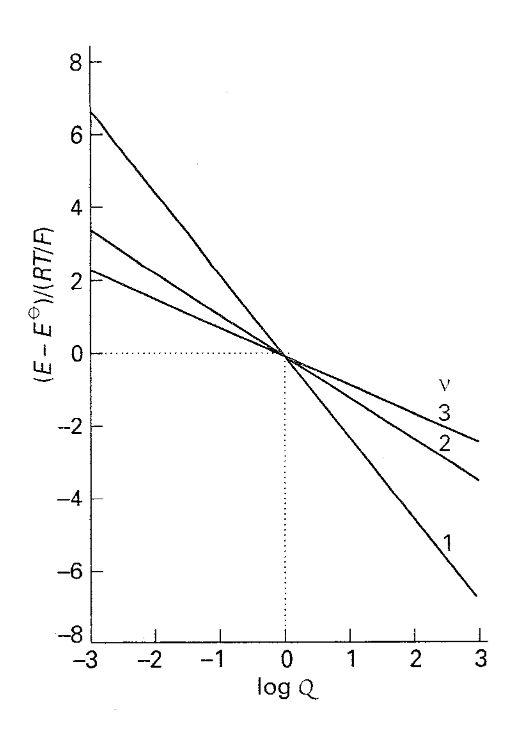
De la Ec. 43 se desprende que, conociendo la energía de Gibbs de reacción a una composición especificada, podemos dar el potencial de pila a intensidad cero a esa composición. Obsérvese que a una energía de Gibbs de reacción negativa, que caracteriza una reacción de la pila espontánea, le corresponde un potencial de pila a intensidad cero positivo. Otra manera de visualizar el contenido de la Ec. 43 es indicando que muestra que el impulsor de la pila (es decir, el potencial de la pila) es proporcional a la pendiente de la representación de la energía de Gibbs frente al avance de la reacción. Parece plausible pensar que una reacción que está lejos del equilibrio (cuando la pendiente es elevada) tendrá una fuerte tendencia a impulsar electrones al circuito externo (Fig. 10.12). Cuando la pendiente es cercana a cero (cuando la reacción de la pila está cerca del equilibrio), el potencial de pila es pequeño.

Ilustración

Para estimar el potencial que cabe esperar para una pila típica planteamos $\Delta_r G \approx -100$ kJ mol^{-1} y $\nu = 1$; hallamos

$$E \approx -\frac{(-100 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})}{1 \times (96 \times 10^3 \text{ C mol}^{-1})} \approx 1 \text{ V}$$

Hemos utilizado la equivalencia 1 J = 1 C V.



10.13 Variación del potencial de pila con el cociente de reacción de la reacción de la pila para diferentes valores de ν (número de electrones transferidos). A 298 K, RT/F = 25.69 mV, por lo que la escala vertical indica múltiplos de este valor.

(f) La ecuación de Nernst

Vamos a relacionar el potencial de pila a intensidad cero con las actividades de los participantes en la reacción de la pila. A partir de la Ec. 9.10 sabemos que la energía de Gibbs de reacción está relacionada con la composición de la mezcla reaccionante según

$$\Delta_r G = \Delta_r G^{\ominus} + RT \ln Q$$

siendo Q el cociente de reacción. Dividiendo ambos miembros por $-\nu F$, resulta

$$E = -\frac{\Delta_r G^{\ominus}}{\nu F} - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

El primer término de la derecha se puede escribir como

$$E^{\ominus} = -\frac{\Delta_r G^{\ominus}}{\nu F} \qquad [44]$$

y recibe el nombre de **potencial de pila estándar**. Es decir, el potencial de pila estándar, $E^{\ominus}$, es la energía de Gibbs de reacción estándar expresada como un potencial (en volts). Sustituyendo,

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{\nu F} \ln Q \qquad (45)$$

Esta ecuación que presenta la dependencia del potencial de pila en función de la composición recibe el nombre de **ecuación de Nernst**; la Figura 10.13 muestra la dependencia del potencial de pila con la composición.

De la Ec. 45 se desprende que podemos considerar que el potencial de pila estándar (que continuará siendo el centro de atención) es el potencial de celda a intensidad cero cuando todos los reactivos y productos están en sus estados estándar de actividad unidad, lo que corresponde a $Q = 1$ y $\ln Q = 0$. No obstante, no debemos olvidar que implícitamente es la energía de Gibbs de reacción estándar, identidad que subyace en todas sus aplicaciones.

Ilustración

Puesto que $RT/F = 25.7$ mV a 25°C, una forma práctica de la ecuación de Nernst es

$$E = E^{\ominus} - \frac{25.7\ \text{mV}}{\nu} \ln Q$$

Se puede observar que, para una reacción en la que $\nu = 1$, si se incrementa Q en un factor 10, el potencial de pila disminuye 59.2 mV.

(g) Pilas de concentración

Se puede utilizar la ecuación de Nernst para deducir una expresión para el potencial de una pila de concentración en el electrolito. Sea la pila

$$\text{M}|\text{M}^+(\text{aq, I})||\text{M}^+(\text{aq, D})|\text{M}$$

en la que las disoluciones I y D tienen diferentes molalidades. La reacción de la pila es

$$\text{M}^+(\text{aq, D}) \longrightarrow \text{M}^+(\text{aq, I}) \qquad Q = \frac{a_I}{a_D} \qquad \nu = 1$$

El potencial de pila estándar es cero, puesto que una pila no puede generar corriente a través de un circuito si los dos compartimentos electródicos son idénticos (y, concretamente, $\Delta_r G^{\ominus} = 0$ para la reacción de la pila). No obstante, el potencial de pila cuando los dos compartimentos tienen diferentes concentraciones es

$$E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_I}{a_D} \approx -\frac{RT}{F} \ln \frac{b_I}{b_D} \qquad (46)$$

Si D es una disolución más concentrada, $E > 0$. Físicamente, el potencial positivo surge porque los iones positivos tienden a reducirse, extrayendo electrones del electrodo. Este proceso predomina en el compartimento de la derecha más concentrado.

Un importante ejemplo de un sistema de estas características es la pared de una célula biológica, que es más permeable a los iones K^+ que a los iones Na^+ o Cl^-. La concentración de K^+ en el interior de la célula es entre 20 y 30 veces más alta que en el exterior y se mantiene a este nivel mediante una operación de bombeo específica impulsada por ATP y controlada por enzimas. De la Ec. 46 se desprende que la diferencia de potencial entre las dos caras debe ser de unos 77 mV. Esta estimación concuerda apreciablemente bien con los valores medidos.

La diferencia de potencial en la membrana juega un interesante papel en la transmisión de los impulsos nerviosos. Los iones potasio y sodio se bombean a través del sistema nervioso, de forma que cuando el nervio está inactivo existe una elevada concentración de K^+ en el interior de las células y de Na^+ en el exterior. La diferencia de potencial en la pared de la célula es de alrededor de 70 mV. Cuando se somete la célula a un pulso del orden de 20 mV, la estructura de la membrana se ajusta y se hace permeable a los iones Na^+. Este ajuste provoca un descenso del potencial de la membrana a medida que los iones Na^+ fluyen al interior de la célula. La variación de la diferencia de potencial activa la zona adyacente a la pared de la célula, de modo que el pulso de potencial pasa a lo largo del nervio. Después del pulso, el bombeo de sodio y potasio restablece la diferencia de concentración, lista para el siguiente pulso.

(h) Pilas en equilibrio

Un caso especial de la ecuación de Nernst tiene suma importancia en electroquímica. Supongamos que la reacción ha alcanzado el equilibrio; entonces, $Q = K$, siendo K la constante de equilibrio de la reacción de la pila. No obstante, una reacción química en equilibrio no puede producir trabajo y, por tanto, genera una diferencia de potencial nula entre los electrodos de una pila. Así, introduciendo $E = 0$ y $Q = K$ en la ecuación de Nernst se tiene

$$\ln K = \frac{\nu F E^{\ominus}}{RT} \qquad (47)$$

Esta importantísima ecuación nos permite predecir constantes de equilibrio mediante la medida de potenciales de pila estándar.

Ilustración

Puesto que el potencial estándar de la pila Daniell es +1.10 V, la constante de equilibrio de la reacción de la pila (Ec. 40, en la que $\nu = 2$) es $K = 1.5 \times 10^{37}$. Se puede concluir que el desplazamiento del cobre por el zinc llega a ser prácticamente completo.

10.5 Potenciales estándar

Una pila galvánica es una combinación de dos electrodos en la que cada uno contribuye de una forma específica al potencial global de la pila. Aunque no es posible medir la contribución de un electrodo particular, podemos asignar el valor cero al potencial de uno de los electrodos y evaluar el resto sobre esta base. El electrodo especialmente seleccionado es el **electrodo estándar de hidrógeno** (SHE):

$$\mathrm{Pt}|\mathrm{H_2\,(g)}|\mathrm{H^+\,(aq)} \qquad E^{\ominus} = 0 \qquad [48]$$

a cualquier temperatura. El potencial estándar, $E^{\ominus}$, de otro par se asigna construyendo una pila en la que éste sea el electrodo de la derecha y el electrodo estándar de hidrógeno el de la izquierda. Por ejemplo, el potencial estándar del par Ag^+/Ag es el potencial estándar de la siguiente pila:

$$\mathrm{Pt}|\mathrm{H_2\,(g)}|\mathrm{H^+\,(aq)}||\mathrm{Ag^+\,(aq)}|\mathrm{Ag\,(s)} \qquad E^{\ominus}(\mathrm{Ag^+/Ag}) = E^{\ominus} = +0.80\ \mathrm{V}$$

Tabla 10.7* Potenciales estándar a 298 K

Par	$E^\ominus$/V
Ce^{4+} (aq) + e^- → Ce^{3+} (aq)	+1.61
Cu^{2+} (aq) + $2e^-$ → Cu (s)	+0.34
AgCl (s) + e^- → Ag (s) + Cl^- (aq)	+0.22
$2H^+$ (aq) + $2e^-$ → H_2 (g)	0
Zn^{2+} (aq) + $2e^-$ → Zn (s)	−0.76
Na^+ (aq) + e^- → Na (s)	−2.71

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos.*

Asimismo, el potencial estándar del par AgCl/Ag, Cl^- es el potencial estándar de la siguiente pila:

$$\mathrm{Pt|H_2\,(g)|H^+\,(aq)\;Cl^-\,(aq)|AgCl\,(s)|Ag\,(s)} \qquad E^\ominus\,(\mathrm{AgCl/Ag,\,Cl^-}) = E^\ominus = +0.22\ \mathrm{V}$$

(Aquí y a partir de ahora, todos los valores se dan a 298 K.) Aunque el potencial estándar se escribe como si estuviera relacionado con la semi-reacción

$$\mathrm{AgCl\,(s)} + e^- \longrightarrow \mathrm{Ag\,(s)} + \mathrm{Cl^-\,(aq)} \qquad E^\ominus\,(\mathrm{AgCl/Ag,\,Cl^-}) = +0.22\ \mathrm{V}$$

debe sobrentenderse que estas ecuaciones son sólo una manera abreviada de escribir

$$\mathrm{AgCl\,(s)} + \tfrac{1}{2}\mathrm{H_2\,(g)} \longrightarrow \mathrm{Ag\,(s)} + \mathrm{H^+\,(aq)} + \mathrm{Cl^-\,(aq)} \qquad E^\ominus = +0.22\ \mathrm{V}$$

y que el potencial estándar está determinado tanto por las propiedades del electrodo de hidrógeno como por las del par al que corresponde el potencial. La Tabla 10.7 recoge una serie de potenciales estándar a 298 K.

Una característica fundamental de los potenciales de pila estándar y de los potenciales estándar es que no varían si se multiplica por un factor numérico la ecuación química de la reacción de la pila o de la semi-reacción. Un factor numérico incrementa el valor de la energía de Gibbs estándar de la reacción, pero también incrementa en la misma medida el número de electrones transferidos, manteniendo invariante el valor de $E^\ominus$ (Ec. 44).

(a) El potencial de pila estándar en función de los potenciales estándar individuales

El potencial estándar de una pila formada por dos electrodos cualesquiera se puede calcular por simple diferencia de sus potenciales estándar. Esta regla refleja que una pila tal como

$$\mathrm{Ag\,(s)|Ag^+\,(aq)||Cl^-\,(aq)|AgCl\,(s)|Ag\,(s)}$$

es equivalente a dos pilas conectadas en contraposición

$$\mathrm{Ag\,(s)|Ag^+\,(aq)||H^+\,(aq)|H_2\,(g)|Pt{-}Pt|H_2\,(g)|H^+\,(aq)||Cl^-\,(aq)|AgCl\,(s)|Ag\,(s)}$$

El potencial global de esta pila compuesta y, por tanto, de la pila de interés, es

$$E^\ominus = E^\ominus\,(\mathrm{AgCl/Ag,\,Cl^-}) - E^\ominus\,(\mathrm{Ag^+/Ag}) = -0.58\ \mathrm{V}$$

Los potenciales estándar de la Tabla 10.7 pueden utilizarse todos de la misma manera, de forma que el potencial de pila estándar es la diferencia derecha − izquierda de los correspondientes potenciales estándar. Puesto que $\Delta G^\ominus = -\nu FE^\ominus$, si el resultado da $E^\ominus > 0$, entonces la correspondiente reacción de la pila tiene una $K > 1$.

Ejemplo 10.3 Identificación de la dirección espontánea de una reacción

Una de las principales reacciones en la corrosión en medio ácido es

$$\mathrm{Fe\,(s)} + 2\mathrm{H^+\,(aq)} + \tfrac{1}{2}\mathrm{O_2\,(g)} \longrightarrow \mathrm{Fe^{2+}\,(aq)} + \mathrm{H_2O\,(l)}$$

¿Favorece la constante de equilibrio la formación de Fe^{2+} (aq)?

Método Necesitamos saber si el potencial estándar de la reacción tal como está escrita es positivo, ya que un valor positivo implica que $\Delta G^\ominus < 0$ y, por tanto, que $K > 1$. El signo del potencial de pila se ha obtenido identificando las semi-reacciones que corresponden a la reacción global y tomando sus potenciales estándar de la Tabla 10.7 de la *Sección de datos* al final del volumen.

Respuesta Las dos semi-reacciones de reducción son

(a) $\mathrm{Fe^{2+}\,(aq)} + 2e^- \longrightarrow \mathrm{Fe\,(s)} \qquad E^\ominus = -0.44\ \mathrm{V}$
(b) $2\mathrm{H^+\,(aq)} + \tfrac{1}{2}\mathrm{O_2\,(g)} + 2e^- \longrightarrow \mathrm{H_2O\,(l)} \qquad E^\ominus = +1.23\ \mathrm{V}$

La resta (b) – (a) es

$$Fe\,(s) + 2H^+\,(aq) + \tfrac{1}{2}O_2\,(g) \longrightarrow Fe^{2+}\,(aq) + H_2O\,(l) \qquad E^{\ominus} = +1.67\ V$$

Así, puesto que $E^{\ominus} > 0$, la reacción tiene una $K > 1$ favoreciendo la formación de productos.

Comentario Recordemos que, tal como indicamos anteriormente, la ecuación química de una semi-reacción se puede multiplicar por cualquier factor sin afectar a su potencial estándar. En consecuencia, si se necesita multiplicar alguna de las semi-reacciones por un factor antes de realizar la resta (para asegurar que se simplifican los electrones de las ecuaciones), los potencial estándar no se modifican.

Autoevaluación 10.6 ¿El desplazamiento del cobre por el hierro (es decir, la reducción de los iones Cu^{2+} por hierro metal) tiene una $K > 1$?

[Sí]

Ejemplo 10.4 Cálculo de una constante de equilibrio

Calcular la constante de equilibrio de la reacción de desproporción $2Cu^+\,(aq) \rightarrow Cu\,(s) + Cu^{2+}\,(aq)$ a 298 K.

Método La estrategia pasa por calcular el potencial estándar de la pila en la que la reacción de interés es la reacción de la pila y, entonces, utilizar la Ec. 47. Para proceder, expresar la reacción global como una diferencia de dos semi-reacciones de reducción y encontrar los correspondientes potenciales estándar en la Tabla 10.7 de la *Sección de datos*. Aplicar $RT/F = 0.025693$ V a 298.15 K.

Respuesta Las semi-reacciones y los potenciales estándar necesarios son:

D: $Cu\,(s)|Cu^+\,(aq)$ $\qquad Cu^+\,(aq) + e^- \longrightarrow Cu\,(s) \qquad E^{\ominus} = +0.52\ V$

I: $Pt|Cu^{2+}\,(aq), Cu^+\,(aq)$ $\qquad Cu^{2+}\,(aq) + e^- \longrightarrow Cu^+\,(aq) \qquad E^{\ominus} = +0.16\ V$

El potencial de pila estándar es, por tanto

$$E^{\ominus} = +0.52\ V - 0.16\ V = +0.36\ V$$

Así, puesto que $v = 1$,

$$\ln K = \frac{0.36\ V}{0.025693\ V} = 14$$

que corresponde a $K = 1.2 \times 10^6$.

Comentario El equilibrio se halla fuertemente desplazado hacia la derecha tal como está escrita la reacción, indicando que los iones Cu^+ en disolución sufren una desproporción prácticamente completa.

Autoevaluación 10.7 Calcular la constante de equilibrio de la reacción $Sn^{2+}\,(aq) + Pb\,(s) \rightarrow Sn\,(s) + Pb^{2+}\,(aq)$ a 298 K.

[0.5]

(b) Medida de los potenciales estándar

El procedimiento de medida de un potencial estándar se puede ilustrar analizando un caso concreto, el del electrodo de cloruro de plata. La medida se realiza en una "pila Harned":

$$Pt|H_2\,(g)|HCl\,(aq)|AgCl\,(s)|Ag\,(s) \qquad \tfrac{1}{2}H_2\,(g) + AgCl\,(s) \longrightarrow HCl\,(aq) + Ag\,(s)$$

para la que

$$E = E^{\ominus}\,(\mathrm{AgCl/Ag,\ Cl^-}) - \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{H^+}a_{Cl^-}}{f_{H_2}/p^{\ominus}}\right)$$

En todo el desarrollo consideraremos $f = p^{\ominus}$. Las actividades se pueden expresar en función de las molalidades, b, y del coeficiente de actividad iónico medio, $\gamma_{\pm}$, mediante la Ec. 13:

$$E = E^{\ominus}\,(\mathrm{AgCl/Ag,\ Cl^-}) - \frac{RT}{F}\ln b^2 - \frac{RT}{F}\ln \gamma_{\pm}^2 \qquad \{49\}$$

Reordenando esta expresión se tiene

$$E + \frac{2RT}{F}\ln b = E^{\ominus}\,(\mathrm{AgCl/Ag,\ Cl^-}) - \frac{2RT}{F}\ln \gamma_{\pm} \qquad \{50\}$$

La aplicación de la ley límite de Debye-Hückel a un electrolito 1:1 da,

$$\ln \gamma_{\pm} \propto -b^{1/2}$$

(El logaritmo neperiano utilizado aquí es proporcional al logaritmo decimal que aparece en la Ec. 19.) Así, identificando como A' la constante de proporcionalidad de esta relación, se tiene:

$$E + \frac{2RT}{F}\ln b = E^{\ominus}\,(\mathrm{AgCl/Ag,\ Cl^-}) + \frac{2RTA'}{F}\,b^{1/2} \qquad \{51\}$$

(En cálculos exactos, el término $b^{1/2}$ se coloca en la izquierda y a la derecha aparece un término de corrección de orden superior proveniente de la ecuación generalizada de Debye-Hückel.) Se evalúa la expresión de la izquierda en un intervalo de molalidades, se representa frente a $b^{1/2}$ y se extrapola a $b = 0$. La intersección en $b^{1/2} = 0$ es el valor $E^{\ominus}$ (Ag/AgCl, Cl^-).

Ejemplo 10.5 Medida de un potencial de pila estándar

El potencial de la pila Zn|$ZnCl_2$ (aq, b)|AgCl (s)|Ag a 25°C presenta los siguientes valores:

$b/(10^{-3}b^{\ominus})$	0.772	1.253	1.453	3.112	6.022
E/V	1.2475	1.2289	1.2235	1.1953	1.1742

Determinar el potencial estándar de la pila.

Método Proceder tal como se ha explicado previamente, pero trabajando con la reacción de la pila. Empezar escribiendo la ecuación de Nernst de la pila y expresar las actividades que aparecen en Q en función del coeficiente de actividad medio. Este último se puede considerar proporcional a $b^{1/2}$ utilizando la ley límite de Debye-Hückel. No obstante, no es necesario escribir todas las constantes puesto que el potencial de pila estándar se obtiene por extrapolación, tal como se explica en el texto.

Respuesta La ecuación iónica para la reacción de la pila es

$$\mathrm{Zn\,(s) + 2AgCl\,(s) \longrightarrow 2Ag\,(s) + Zn^{2+}\,(aq) + 2Cl^-\,(aq)} \qquad Q = a_{Zn^{2+}}a_{Cl^-}^2 \qquad \nu = 2$$

considerando que la actividad de todos los sólidos es 1. La ecuación de Nernst es, pues

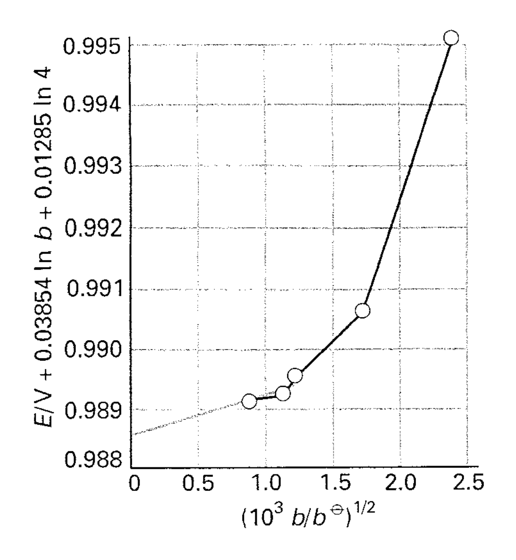
$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F}\ln a_{Zn^{2+}}a_{Cl^-}^2$$

Las actividades están relacionadas con la molalidad, b, de $ZnCl_2$ según

$$a_{Zn^{2+}}a_{Cl^-}^2 = \gamma_{\pm}^3 b_{Zn^{2+}}b_{Cl^-}^2 = 4\gamma_{\pm}^3 b^3$$

ya que $b_{Zn^{2+}} = b$ y $b_{Cl^-} = 2b$ para una sal totalmente disociada. Únicamente necesitamos un pequeño esfuerzo para convertir la ecuación de Nernst en

$$E + \frac{3RT}{2F}\ln b + \frac{RT}{2F}\ln 4 = E^{\ominus} + Cb^{1/2}$$



10.14 Gráfica con la extrapolación utilizada para la medida experimental de un potencial de pila estándar. La intersección a $b^{1/2} = 0$ es $E^\ominus$.

donde C es un conjunto de constantes que provienen de la ley límite. Podemos generar la siguiente tabla, tomando $RT/2F = 0.01285$ V:

$b/(10^{-3}\, b^\ominus)$	0.772	1.253	1.453	3.112	6.022
$(b/(10^{-3}\, b^\ominus))^{1/2}$	0.879	1.119	1.205	1.764	2.454
$E/\text{V} + 0.03854 \ln b + 0.01285 \ln 4$	0.9891	0.9892	0.9895	0.9906	0.9950

Los datos están representados en la Fig. 10.14; Como se puede observar, su extrapolación da $E^\ominus = +0.9886$ V.

Autoevaluación 10.8 Estos datos corresponden a la pila $\text{Pt}|\text{H}_2\,(\text{g}, p^\ominus)|\text{HBr}\,(\text{aq}, b)|\text{AgBr}\,(\text{s})|\text{Ag}$ a 25°C. Determinar el potencial estándar de la pila.

$b/(10^{-4}\, b^\ominus)$	4.042	8.444	37.19
E/V	0.47381	0.43636	0.36173

[0.071 V]

(c) Medida de coeficientes de actividad

Una vez se conoce el potencial estándar de un electrodo en una pila, se pueden determinar las actividades de los iones con respecto a los que es reversible el electrodo, realizando una simple medida del potencial de la pila en la que los iones están a la concentración planteada. Por ejemplo, el coeficiente de actividad iónico medio de un ácido clorhídrico de molalidad b se obtiene aplicando la Ec. 50 en la forma:

$$\ln \gamma_\pm = \frac{E^\ominus(\text{AgCl/Ag, Cl}^-) - E}{2RT/F} - \ln b \qquad \{52\}$$

habiendo medido previamente E.

Aplicaciones de los potenciales estándar

Los potenciales de pila a intensidad cero son una buena fuente de información sobre las energías de Gibbs, entalpías y entropías de las reacciones. En la práctica los valores estándar de estas magnitudes son los que se determinan normalmente.

10.6 La serie electroquímica

Hemos visto que para una pila formada por dos pares redox, Ox_1/Red_1 y Ox_2/Red_2

$$\text{Red}_1, \text{Ox}_1||\text{Red}_2, \text{Ox}_2 \qquad E^\ominus = E_2^\ominus - E_1^\ominus \qquad (53a)$$

la reacción

$$\text{Red}_1 + \text{Ox}_2 \longrightarrow \text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \qquad (53b)$$

es espontánea tal como se ha escrito si $E^\ominus > 0$ y, por tanto, $E_2^\ominus > E_1^\ominus$. Puesto que en la reacción de la pila Red_1 reduce a Ox_2, se puede concluir que Red_1 tiene una tendencia termodinámica a reducir Ox_2 si $E_1^\ominus$ es menor que $E_2^\ominus$. En pocas palabras, bajo reduce a elevado.

Ilustración

Puesto que $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = (0.76\text{ V} < E^\ominus(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}) = +0.34$ V, el zinc tiene una tendencia termodinámica a reducir los iones Cu^{2+} de una disolución acuosa.

Tabla 10.8* Serie electroquímica de los metales

Menor poder reductor
Oro
Platino
Plata
Mercurio
Cobre
(Hidrógeno)
Plomo
Estaño
Níquel
Hierro
Zinc
Cromo
Aluminio
Magnesio
Sodio
Calcio
Potasio
Mayor poder reductor

* En la Tabla 10.7 de la *Sección de datos* se puede encontrar la serie completa.

La Tabla 10.8 muestra una parte de la **serie electroquímica** que incluye los elementos metálicos (y el hidrógeno), ordenada según el poder reductor medido por el valor de su potencial estándar en disolución acuosa. Un metal situado en la parte inferior de esta lista (con un menor potencial estándar) es capaz de reducir los iones metálicos con potenciales estándar más elevados. Esta conclusión es cualitativa. El valor cuantitativo de K se obtiene realizando los cálculos descritos anteriormente. Por ejemplo, para determinar si el zinc puede desplazar al magnesio de una disolución acuosa a 298 K, consultando la serie electroquímica vemos que el zinc está por encima del magnesio, lo que indica que el zinc no es capaz de reducir los iones magnesio en disolución acuosa. El zinc puede reducir los iones hidrógeno, puesto que el hidrógeno está por encima en la serie. Sin embargo, aunque las reacciones sean termodinámicamente favorables, existen factores cinéticos que pueden provocar que las velocidades de reacción sean bajas.

10.7 Constantes de solubilidad

Podemos estudiar la solubilidad S (molalidad de una disolución saturada) de una sal MX poco soluble en base al equilibrio

$$\mathrm{MX\,(s)} \rightleftharpoons \mathrm{M^+\,(aq)} + \mathrm{X^-\,(aq)} \qquad K_s = a_{M^+}a_{X^-} \qquad [54]$$

siendo las acitividades las de equilibrio (es decir, de la disolución saturada) y tomándose $a = 1$ para el sólido puro. La constante de equilibrio K_s es la llamada **constante de solubilidad** (históricamente y aún corrientemente, *producto de solubilidad*) de la sal. Cuando la solubilidad es tan baja que se puede considerar $\gamma_\pm \approx 1$ incluso en la disolución saturada, podemos escribir $a = b/b^\ominus$; además, puesto que ambas molalidades son iguales a S en la disolución saturada, podemos concluir que

$$K_s \approx S^2$$

y, por tanto,

$$S \approx K_s^{1/2} \qquad \{55\}$$

Así, resulta que se puede estimar S a partir del potencial estándar de una pila en la que la reacción sea la correspondiente al equilibrio de solubilidad.

Ejemplo 10.6 Evaluar la solubilidad a partir de datos electroquímicos

Evaluar la solubilidad del AgCl (s) a partir de los datos del potencial de pila a 298 K.

Método Necesitamos encontrar una combinación de electrodos que reproduzca el equilibrio de solubilidad para identificar la constante de solubilidad con la constante de equilibrio de la reacción de la pila. La solubilidad se obtiene a partir de una ecuación similar a la Ec. 55 junto con la Ec. 47 ($\ln K = \nu FE^\ominus/RT$).

Respuesta El equilibrio de solubilidad es

$$\mathrm{AgCl\,(s)} \rightleftharpoons \mathrm{Ag^+\,(aq)} + \mathrm{Cl^-\,(aq)} \qquad K_s = a_{Ag^+}a_{Cl^-}$$

y como vimos en el Ejemplo 10.1 esta ecuación se puede expresar como la diferencia entre las siguientes semi-reacciones:

$$\mathrm{AgCl\,(s)} + e^- \longrightarrow \mathrm{Ag\,(s)} + \mathrm{Cl^-\,(aq)} \qquad E^\ominus = +0.22\ \mathrm{V}$$
$$\mathrm{Ag^+\,(aq)} + e^- \longrightarrow \mathrm{Ag\,(s)} \qquad E^\ominus = +0.80\ \mathrm{V}$$

El potencial de la pila es, por tanto, −0.58 V. Así, puesto que $\nu = 1$,

$$\ln K_s = \frac{\nu E^\ominus}{RT/F} = \frac{1 \times (-0.58\ \mathrm{V})}{2.5693 \times 10^{-2}\ \mathrm{V}} = -23$$

de donde $K_s = 1.0 \times 10^{-10}$ y $S = 1.0 \times 10^{-5}$ mol kg^{-1}.

Autoevaluación 10.9 Calcular la constante de solubilidad y la solubilidad del cloruro de mercurio(I) a 298 K. (*Sugerencia:* el ion mercurio(I) es la especie Hg_2^{2+}.)

[2.6×10^{-18}, 8.7×10^{-7} mol kg^{-1}]

10.8 Medida del pH y del p*K*

El potencial de un electrodo de hidrógeno cuya semi-reacción es

$$H^+ (aq) + e^- \longrightarrow \tfrac{1}{2} H_2 (g) \qquad Q = \frac{(f_{H_2}/p^\ominus)^{1/2}}{a_{H^+}} \qquad \nu = 1$$

con $f_{H_2} = p^\ominus$ es

$$E(H^+/H_2) = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = -\frac{RT \ln 10}{F} \, pH \tag{56}$$

(puesto que $E^\ominus(H^+/H_2) = 0$). Esta expresión tiene sentido físico. Incrementando el pH por encima de 0 (disminuyendo la actividad del ion hidrógeno por debajo de 1) disminuye la tendencia de los iones positivos a descargarse en el electrodo, lo que hace prever que su potencial llegue a ser negativo. A 25°C, cuando $RT/F = 25.69$ mV, esta relación se convierte en

$$E(H^+/H_2) = -59.16 \text{ mV} \times pH \tag{57}$$

Cada unidad en que se incremente el pH provoca una disminución de 59 mV en el potencial del electrodo.

(a) Determinación del pH

En principio, la medida del pH de una disolución es sencilla y está basada en la medida del potencial de un electrodo de hidrógeno sumergido en la disolución. El electrodo de la izquierda de la pila es generalmente un electrodo de referencia de calomelanos saturado (Hg_2Cl_2 (s)) con un potencial E(cal); el electrodo de la derecha es uno de hidrógeno cuyo potencial viene dado por la Ec. 56. El pH de la pila se puede expresar como

$$pH = \frac{E + E(\text{cal})}{(-59.16 \text{ mV})} \tag{58}$$

La definición práctica del pH de una disolución X es

$$pH = pH(S) - \frac{FE}{RT \ln 10} \tag*{[59]}$$

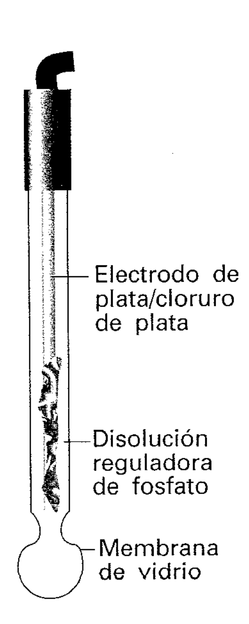
siendo E el potencial de la pila

$$Pt|H_2 (g)|S (aq)||3.5 \text{ M KCl (aq)}||X (aq)|H_2 (g)|Pt$$

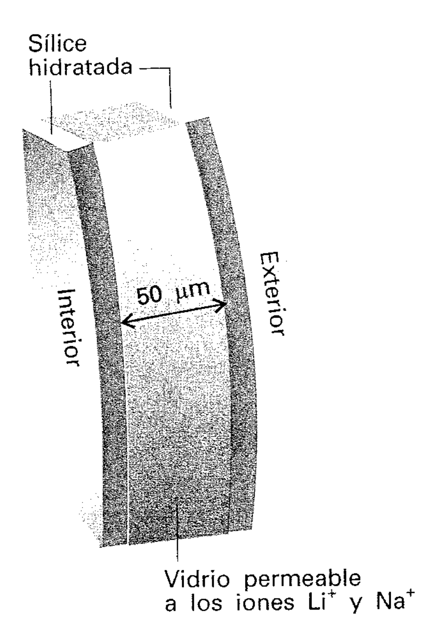
y S una disolución patrón de pH. Los patrones primarios recomendados normalmente son la disolución saturada de hidrógeno tartrato potásico, de pH = 3.557 a 25°C, y de tetraborato disódico 0.0100 mol kg^{-1}, de pH = 9.180 a esa temperatura.

En la práctica, resultan mucho más útiles los métodos indirectos en los que se sustituye el electrodo de hidrógeno por un electrodo de vidrio (Fig. 10.15). Este electrodo es sensible a la actividad del ion hidrógeno y presenta un potencial proporcional al pH. Esta construido con un tampón fosfato que contiene iones Cl^- y presenta un adecuado $E = 0$ cuando el medio externo está a pH = 7. El electrodo de vidrio es mucho más fácil de manejar que el electrodo de gas y se puede calibrar utilizando disoluciones de pH conocido.

La respuesta del electrodo de vidrio a la actividad del ion hidronio es el resultado de un complejo proceso que tiene lugar en las interfases localizadas entre la membrana de vidrio y las disoluciones, a ambos lados de ésta. La membrana es permeable a los iones Na^+ y Li^+, pero no a los iones H^+. Así, la diferencia de potencial en la membrana debe surgir por un



10.15 Electrodo de vidrio. Usualmente se utiliza conjuntamente con un electrodo de calomelanos que cierra el circuito con la disolución problema a través de un puente salino.



10.16 Una sección de la pared de un electrodo de vidrio.

mecanismo distinto al responsable de los potenciales de membrana biológicos. Una pista sobre el mecanismo la podemos encontrar en una detallada inspección de la membrana de vidrio, que resulta estar recubierta por ambos lados de una fina capa de sílice hidratada (Fig. 10.16). Los iones hidrógeno en la disolución problema modifican esta capa en una extensión que depende de su actividad en la disolución y los cambios en la carga de la capa exterior los transmiten hasta la capa interior los iones Na^+ y Li^+ del vidrio. La actividad del ion hidronio genera un potencial de membrana mediante este mecanismo indirecto.

La determinación electroquímica del pH abre el camino para la determinación electroquímica del pK_a, ya que, según vimos en la Sección 9.5c, el pK_a de un ácido es igual al pH de una disolución que contiene cantidades iguales del ácido y de su base conjugada.

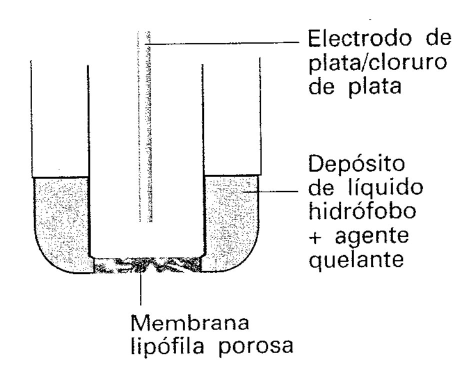
(b) Electrodos selectivos de iones

Un electrodo de vidrio convenientemente adaptado puede servir para detectar la presencia de ciertos gases. Un modelo sencillo de un electrodo sensor de gases incluye un electrodo de vidrio introducido en una funda que se ha llenado con una disolución acuosa y que está separada de la disolución problema por una membrana que es permeable al gas. Cuando un gas como el dióxido de azufre o el amoniaco difunde en el interior de la disolución, modifica su pH que, a su vez, afecta al potencial del electrodo de vidrio.

Dispositivos algo más sofisticados se utilizan como electrodos selectivos de iones, cuyos potenciales son sensibles a iones concretos presentes en la disolución problema. En un montaje, se une una membrana lipófila porosa (atractora de hidrocarburos) a un pequeño depósito de líquido hidrófobo (repelente de agua), del tipo del dioctilfenilfosfonato que la satura (Fig. 10.17). El líquido contiene un agente quelante, del tipo $(RO_2)PO_2^-$ siendo R una cadena de C_8 a C_{18}, que actúa como una especie de agente solubilizante para los iones con los que forma un complejo. Los quelatos formados con los iones son capaces de migrar a través de la membrana lipófila, dando lugar a la aparición de un potencial de membrana que se detecta con un electrodo de plata/cloruro de plata colocado en el interior del montaje. Se pueden diseñar electrodos con esta tipo de construcción que son sensibles a una gama de especies iónicas, que incluye iones calcio, zinc, hierro, plomo y cobre.

10.9 Magnitudes termodinámicas a partir de medidas del potencial de pila

El potencial de pila estándar está relacionado con la energía de Gibbs de reacción mediante la Ec. 44 ($\Delta_r G^\ominus = -\nu FE^\ominus$). Así, midiendo $E^\ominus$ podemos obtener esta importante magnitud termodinámica que nos permite calcular las energías de Gibbs de formación de los iones utilizando el convenio descrito en la Sección 10.1a.



10.17 Estructura de un electrodo selectivo de iones. Los iones quelados pueden migrar a través de la membrana lipófila.

Ilustración

La reacción de la pila

$$H_2|H^+(aq)||Ag^+(aq)|Ag \qquad E^\ominus = +0.7996\ V$$

es

$$Ag^+(aq) + \tfrac{1}{2}H_2(g) \longrightarrow H^+(aq) + Ag(s) \qquad \Delta_r G^\ominus = -\Delta_f G^\ominus(Ag^+, aq)$$

Por tanto, al ser $\nu = 1$, resulta

$$\Delta_f G^\ominus(Ag^+, aq) = -(-FE^\ominus) = +77.10\ kJ\ mol^{-1}$$

tal como se recoge en la Tabla 2.6 de la *Sección de datos*.

Ejemplo 10.7 Cálculo de un potencial estándar a partir de otros dos

Sabiendo que los potenciales estándar de los pares Cu^{2+}/Cu y Cu^{+}/Cu son +0.340 V y +0.522 V, respectivamente, evaluar $E^{\ominus}$ (Cu^{2+}, Cu^{+}).

Método Primero, indiquemos que las energías de Gibbs se pueden sumar (como en la aplicación de ley de Hess a las entalpías de reacción). Así, podremos convertir los valores de $E^{\ominus}$ en valores de $\Delta G^{\ominus}$ utilizando la Ec. 44, sumarlos de la manera apropiada y convertir la $\Delta G^{\ominus}$ global en el $E^{\ominus}$ solicitado volviendo a utilizar la Ec. 44. Este procedimiento cíclico es necesario porque, como veremos, aunque el factor F se simplifica, en general no ocurre lo mismo con el factor ν.

Respuesta Las reacciones de electrodo son

(a) $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$ $\quad E^{\ominus} = +0.340$ V y $\Delta_r G^{\ominus} = -2(0.340\ \text{V})F$
(b) $Cu^{+}(aq) + e^- \longrightarrow Cu(s)$ $\quad E^{\ominus} = +0.522$ V y $\Delta_r G^{\ominus} = -(0.522\ \text{V})F$

La ecuación solicitada es

(c) $Cu^{2+}(aq) + e^- \longrightarrow Cu^{+}(aq)$ $\quad E^{\ominus} = -\Delta_r G^{\ominus}/F$

Puesto que (c) = (a) – (b), la energía de Gibbs estándar de la reacción (c) es

$$\Delta_r G^{\ominus} = \Delta_r G^{\ominus}(a) - \Delta_r G^{\ominus}(b) = -(0.160\ \text{V}) \times F$$

y $E^{\ominus} = +0.160$ V.

Comentario Obsérvese que no se pueden combinar los valores de $E^{\ominus}$ directamente y que se debe trabajar siempre vía $\Delta G^{\ominus}$. Por otra parte, nótese que la generalización del cálculo presentado antes es

$$\nu_c E^{\ominus}(c) = \nu_a E^{\ominus}(a) - \nu_b E^{\ominus}(b)$$

Autoevaluación 10.10 Calcular el potencial estándar del par Fe^{3+}/Fe a partir de los valores de los pares Fe^{3+}/Fe^{2+} y Fe^{2+}/Fe.

[−0.037 V]

El coeficiente de temperatura del potencial de pila da la variación de entropía de la reacción de la pila. Esta afirmación está basada en la relación termodinámica $(\partial G/\partial T)_p = -S$ y en la Ec. 44, cuya combinación da

$$\frac{dE^{\ominus}}{dT} = \frac{\Delta_r S^{\ominus}}{\nu F} \tag{60}$$

(La derivada es completa ya que $E^{\ominus}$, igual que $\Delta_r G^{\ominus}$, es independiente de la presión.) El resultado es que disponemos de una técnica electroquímica para obtener entropías de reacción estándar y, a partir de éstas, entropías de iones en disolución.

Finalmente, podemos combinar los resultados obtenidos hasta ahora para conseguir la entalpía de reacción estándar:

$$\Delta_r H^{\ominus} = \Delta_r G^{\ominus} + T\Delta_r S^{\ominus} = -\nu F\left(E^{\ominus} - T\frac{dE^{\ominus}}{dT}\right) \tag{61}$$

Esta expresión suministra un método no calorimétrico para medir $\Delta_r H^{\ominus}$ y, aplicando el convenio $\Delta_f H^{\ominus}(H^+, aq) = 0$, las entalpías de formación estándar de iones en disolución. Todo ello demuestra que se pueden utilizar medidas eléctricas para calcular todas las magnitudes termodinámicas con las que hemos iniciado este capítulo.

Ejemplo 10.8 Uso del coeficiente de temperatura del potencial de pila

Se ha medido el potencial estándar de la pila

$$Pt|H_2\,(g)|HBr\,(aq)|AgBr\,(s)|Ag\,(s)$$

en un amplio intervalo de temperaturas, observándose que los datos satisfacen el siguiente polinomio:

$$E^{\ominus}/V = 0.07131 - 4.99 \times 10^{-4}\,(T/K - 298) - 3.45 \times 10^{-6}\,(T/K - 298)^2$$

Evaluar la energía de Gibbs, la entalpía y la entropía estándar de la reacción a 298 K.

Método La energía de Gibbs de reacción estándar se obtiene utilizando la Ec. 44 después de evaluar $E^{\ominus}$ a 298 K. La entropía de reacción estándar se obtiene utilizando la Ec. 60, que implica derivar el polinomio respecto a T y sustituir T = 298 K. La entalpía de reacción se obtiene combinando los valores de la energía de Gibbs y entropía estándar.

Respuesta A T = 298 K, $E^{\ominus}$ = +0.07131 V, por lo que

$$\begin{aligned}\Delta_r G^{\ominus} &= -\nu F E^{\ominus} = -(1) \times (96.485\ \text{kC mol}^{-1}) \times (+0.07131\ \text{V}) \\ &= -6.880\ \text{kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

El coeficiente de temperatura del potencial de pila es

$$\frac{dE^{\ominus}}{dT} = -4.99 \times 10^{-4}\ \text{V K}^{-1} - 2(3.45 \times 10^{-6})(T/K - 298)\ \text{V K}^{-1}$$

A T = 298 K, el cálculo da

$$\frac{dE^{\ominus}}{dT} = -4.99 \times 10^{-4}\ \text{V K}^{-1}$$

Aplicando la Ec. 60, la entropía de reacción resulta

$$\begin{aligned}\Delta_r S^{\ominus} &= 1 \times (9.6485 \times 10^4\ \text{C mol}^{-1}) \times (-4.99 \times 10^{-4}\ \text{V K}^{-1}) \\ &= -48.2\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

por lo que

$$\begin{aligned}\Delta_r H^{\ominus} &= \Delta_r G^{\ominus} + T\Delta_r S^{\ominus} \\ &= -6.880\ \text{kJ mol}^{-1} + (298\ \text{K}) \times (-0.0482\ \text{kJ K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}) \\ &= -21.2\ \text{kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Comentario La principal dificultad de este método es la obtención de medidas precisas de los pequeños coeficientes de temperatura del potencial de pila. No obstante, es otro ejemplo de la increíble capacidad de la termodinámica para relacionar lo aparentemente no relacionable, en este caso medidas eléctricas y propiedades térmicas.

Autoevaluación 10.11 Predecir el potencial estándar de la pila Harned a 303 K utilizando tablas de datos termodinámicos.

[+0.2190 V]

Ideas clave

Magnitudes termodinámicas de iones en disolución

10.1 Magnitudes termodinámicas de formación

- ☐ entalpía de formación estándar de iones en disolución
- ☐ definición de entalpía y energía de Gibbs de formación de iones estándar (1)
- ☐ análisis de las contribuciones a $\Delta_f G^\ominus$
- ☐ uso de un ciclo termodinámico
- ☐ la ecuación de Born (4)
- ☐ entropía estándar del ion hidronio en agua (6)
- ☐ entropías (molares parciales) estándar de otros iones

10.2 Actividades iónicas

- ☐ actividad de un ion en disolución (7)
- ☐ coeficiente de actividad (8)
- ☐ potencial químico de un ion (10)
- ☐ coeficiente de actividad iónico medio (13,16)
- ☐ energía de Gibbs total de iones en disolución (18)
- ☐ teoría de Debye-Hückel
- ☐ atmósfera iónica
- ☐ ley límite de Debye-Hückel (19)
- ☐ fuerza iónica (20)
- ☐ potencial de Coulomb apantallado (24)
- ☐ longitud de Debye (24, 33)
- ☐ ecuación de Poisson (25)
- ☐ constante de Faraday (29)
- ☐ ley generalizada de Debye-Hückel (39)

Celdas electroquímicas

- ☐ celda electroquímica
- ☐ electrodo
- ☐ electrolito
- ☐ compartimento electródico
- ☐ puente salino
- ☐ pila galvánica
- ☐ celda electrolítica

10.3 Semi-reacciones y electrodos

- ☐ oxidación
- ☐ reducción
- ☐ reacción redox
- ☐ agente reductor
- ☐ agente oxidante
- ☐ semi-reacción
- ☐ par redox
- ☐ cociente de reacción de una semi-reacción
- ☐ ánodo
- ☐ cátodo

10.4 Tipos de pilas

- ☐ pila de concentración en el electrolito
- ☐ pila de concentración en el electrodo
- ☐ potencial de unión líquida
- ☐ nomenclatura de la pila
- ☐ convenio de escritura de la reacción de la pila
- ☐ potencial de pila
- ☐ potencial de pila a intensidad cero (fem)
- ☐ potencial de pila en función de la energía de Gibbs de reacción (43)
- ☐ potencial de pila estándar (44)
- ☐ ecuación de Nernst del potencial de la pila (45)
- ☐ potencial de una pila de concentración en el electrolito (46) y potenciales de membrana
- ☐ relación entre la constante de equilibrio de la reacción de la pila y el potencial de pila estándar (47)

10.5 Potenciales estándar

- ☐ electrodo de hidrógeno estándar (SHE)
- ☐ potencial estándar ($E^\ominus$)
- ☐ potencial de celda estándar en función de los potenciales estándar de los electrodos
- ☐ determinación gráfica del potencial estándar
- ☐ determinación electroquímica de coeficientes de actividad (52)

Aplicaciones de los potenciales estándar

10.6 La serie electroquímica

- ☐ interpretación de la magnitud relativa de los potenciales estándar
- ☐ la serie electroquímica

10.7 Constantes de solubilidad

- ☐ constante de solubilidad (54)
- ☐ relación entre constante de solubilidad y solubilidad (55)

10.8 Medida del pH y del pK

- ☐ variación del potencial de pila con el pH (57)
- ☐ definición práctica del pH
- ☐ electrodo de vidrio
- ☐ determinación del pK_a
- ☐ funcionamiento de los electrodos selectivos de iones

10.9 Magnitudes termodinámicas a partir de medidas del potencial de pila

- ☐ el coeficiente de temperatura del potencial de pila (60)
- ☐ determinación de la entropía y entalpía de reacción estándar (60, 61)

Lecturas adicionales

Artículos de interés general

P.J. Morgan y E. Gileadi, Alleviating the common confusion caused by polarity in electrochemistry. *J. Chem. Educ.* **66**, 912 (1989).

J.J. MacDonald, Cathodes, terminals, and signs. *Educ. in Chem.* **25**, 52 (1988).

Y. Marcus, Ionic radii in aqueous solutions. *Chem. Rev.* **88**, 1475 (1988).

A.K. Covington, R.G. Bates y D.A. Durst, Definition of pH scales, standard reference values, and related terminology. *Pure Appl. Chem.* **57**, 531 (1985).

R.L. DeKock, Tendency of reaction, electrochemistry, and units. *J. Chem. Educ.* **73**, 955 (1996).

P. Millet, Electric potential distribution in an electrochemical cell. *J. Chem. Educ.* **73**, 956 (1996).

A.-S. Feiner y A.J. McEvoy, The Nernst equation. *J. Chem. Educ.* **71**, 493, (1994).

Textos y fuentes de datos e información

D.R. Crow, *Principles and applications of electrochemistry.* Blackie, London (1994).

J. Koryta, *Ions, electrodes, and membranes.* Wiley, New York (1992).

V.M.M. Lobo, *Handbook of electrolyte solutions.* Elsevier, Amsterdam (1989).

A.J. Bard y L.R. Faulkner, *Electrochemical methods.* Wiley, New York (1980).

A.J. Bard, R. Parsons y J. Jordan, *Standard potentials in aqueous solution.* Marcel Dekker, New York (1985).

A.J. Bard (ed.), *Encyclopedia of electrochemistry of the elements,* 1-15. Marcel Dekker (1973-1984).

M.S. Antelman, *The encyclopedia of chemical electrode potentials.* Plenum, New York (1982).

J. Goodisman, *Electrochemistry: theoretical foundations.* Wiley, New York (1987).

D. Pletcher y F.C. Walsh, *Industrial electrochemistry.* Chapman & Hall, London (1989).

P. Reiger, *Electrochemistry.* Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1987).

J.O'M. Bockris, B.E. Conway, *et al.* (ed.), *Comprehensive treatise on electrochemistry,* 1-10. Plenum, New York (1980-85).

R.R. Adžić y E.B. Yeager, Electrochemistry. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **55**, 223. VCH. New York (1993).

Ejercicios

10.1 (a) Calcular $\Delta_r H^{\ominus}$ de la reacción Zn (s) + $CuSO_4$ (aq) $\rightarrow$ $ZnSO_4$ (aq) + Cu (s) utilizando la información de la Tabla 2.6 de la *Sección de datos.*

10.1 (b) Calcular $\Delta_r H^{\ominus}$ de la reacción NaCl (aq) + $AgNO_3$ (aq) $\rightarrow$ AgCl (s) + $NaNO_3$ (aq) utilizando la información de la Tabla 2.6 de la *Sección de datos.*

10.2 (a) Calcular la solubilidad molar del cloruro de mercurio(II) a 25°C a partir de las energías de Gibbs de formación estándar.

10.2 (b) Calcular la solubilidad molar del sulfuro de plomo(II) a 25°C cuya energía de Gibbs de formación estándar es −98.7 kJ mol^{-1}.

10.3 (a) Estimar la energía de Gibbs de formación estándar del F^- (aq) a partir del valor del Cl^- (aq), suponiendo el F^- tiene un radio de 131 pm.

10.3 (b) Estimar la energía de Gibbs de formación estándar del NO_3^- (aq) a partir del valor del Cl^- (aq), suponiendo que el radio del ion nitrato es 189 pm (su radio termoquímico).

10.4 (a) Relacionar la fuerza iónica de disoluciones de (a) KCl, (b) $FeCl_3$ y (c) $CuSO_4$ con su molalidad, *b*.

10.4 (b) Relacionar la fuerza iónica de disoluciones de (a) $MgCl_2$, (b) $Al_2(SO_4)_3$ y (c) $Fe_2(SO_4)_3$ con su molalidad, *b*.

10.5 (a) Calcular la fuerza iónica de una disolución que es 0.10 mol kg^{-1} en KCl (aq) y 0.20 mol kg^{-1} en $CuSO_4$ (aq).

10.5 (b) Calcular la fuerza iónica de una disolución que es 0.040 mol kg^{-1} en $K_3[Fe(CN)_6]$ (aq), 0.030 mol kg^{-1} en KCl (aq) y 0.050 mol kg^{-1} en NaBr (aq).

10.6 (a) Calcular las masas de (a) $Ca(NO_3)_2$ y, separadamente, (b) NaCl que hay que añadir a una disolución de KNO_3 (aq) 0.150 mol kg^{-1} que contiene 500 g de disolvente, para incrementar su fuerza iónica a 0.250.

10.6 (b) Calcular las masas de (a) KNO_3 y, separadamente, (b) $Ba(NO_3)_2$ que hay que añadir a una disolución de KNO_3 (aq) 0.110 mol kg^{-1} que contiene 500 g de disolvente, para incrementar su fuerza iónica a 1.00.

10.7 (a) ¿Qué molalidad de $CuSO_4$ tiene la misma fuerza iónica que 1.00 mol kg^{-1} de KCl (aq)?

10.7 (b) ¿Qué molalidad de $Al_2(SO_4)_3$ tiene la misma fuerza iónica que 0.500 mol kg^{-1} de $Ca(NO_3)_2$ (aq)?

10.8 (a) Expresar el coeficiente de actividad iónico medio de los iones de una disolución de $CaCl_2$ en función de los coeficientes de actividad de los iones individuales.

10.8 (b) Expresar el coeficiente de actividad iónico medio de los iones de una disolución de $Al_2(SO_4)_3$ en función de los coeficientes de actividad de los iones individuales.

10.9 (a) Estimar el coeficiente de actividad iónico medio del $CaCl_2$ en una disolución que es 0.010 mol kg^{-1} en $CaCl_2$ (aq) y 0.030 mol kg^{-1} en NaF (aq).

10.9 (b) Estimar el coeficiente de actividad iónico medio del NaCl en una disolución que es 0.020 mol kg^{-1} en NaCl (aq) y 0.035 mol kg^{-1} en $Ca(NO_3)_2$ (aq).

10.10 (a) El coeficiente de actividad iónico medio en una disolución 0.500 mol kg^{-1} de $LaCl_3$ (aq) es 0.303 a 25°C. ¿Cuál es el porcentaje de error en el valor previsto por la ley límite de Debye-Hückel?

10.10 (b) El coeficiente de actividad iónico medio en una disolución 0.100 mol kg^{-1} de $CaCl_2$ (aq) es 0.524 a 25°C. ¿Cuál es el porcentaje de error en el valor previsto por la ley límite de Debye-Hückel?

10.11 (a) Los coeficientes de actividad iónicos medios del HBr en tres disoluciones acuosas diluidas a 25°C son 0.930 (a 5.0 mmol kg^{-1}), 0.907 (a 10.0 mmol kg^{-1}) y 0.879 (a 20.0 mmol kg^{-1}). Estimar el valor de *B* en la ley generalizada de Debye-Hückel.

10.11 (b) Los coeficientes de actividad iónicos medios del KCl en tres disoluciones acuosas diluidas a 25°C son 0.927 (a 5.0 mmol kg^{-1}), 0.902 (a 10.0 mmol kg^{-1}) y 0.816 (a 50.0 mmol kg^{-1}). Estimar el valor de *B* en la ley generalizada de Debye-Hückel.

10.12 (a) La K_s del CaF_2 es 3.9×10^{-11} a 25°C y la energía de Gibbs estándar de formación del CaF_2 (s) es -1167 kJ mol^{-1}. Calcular la energía de Gibbs estándar de formación del CaF_2 (aq).

10.12 (b) La K_s del PbI_2 es 1.4×10^{-8} a 25°C y la energía de Gibbs estándar de formación del PbI_2 (s) es -173.64 kJ mol^{-1}. Calcular la energía de Gibbs estándar de formación del PbI_2 (aq).

10.13 (a) Disponemos de un electrodo de hidrógeno en una disolución de HBr a 25°C que opera a 1.15 atm. Calcular la variación del potencial de electrodo cuando se modifica la molalidad del ácido de 5.0 mmol kg^{-1} a 20.0 mol kg^{-1}. Los coeficientes de actividad son los del Ejercicio 10.11a.

10.13 (b) Disponemos de un electrodo de hidrógeno en una disolución de HCl a 25°C que opera a 105 kPa. Calcular la variación del potencial de electrodo cuando se modifica la molalidad del ácido de 5.0 mmol kg^{-1} a 50 mol kg^{-1}. Los coeficientes de actividad son los que aparecen en la Tabla 10.5.

10.14 (a) Idear una pila en la que la reacción sea Mn (s) + Cl_2 (g) $\rightarrow$ $MnCl_2$ (aq). Indicar las semi-reacciones de los electrodos y deducir el potencial estándar del par Mn^{2+}/Mn sabiendo que el potencial estándar de la pila es 2.54 V.

10.14 (b) Idear una pila en la que la reacción sea Cd (s) + $Ni(OH)_3$ (s) $\rightarrow$ $Cd(OH)_2$ (s) + Ni $(OH)_2$ (s). Indicar las semi-reacciones de los electrodos.

10.15 (a) Escribir las reacciones globales y las semi-reacciones de electrodo de las siguientes pilas:

(a) $Zn|ZnSO_4$ (aq)$||AgNO_3$ (aq)$|Ag$
(b) $Cd|CdCl_2$ (aq)$||HNO_3$ (aq)$|H_2$ (g)$|Pt$
(c) $Pt|K_3[(CN)_6]$ (aq), $K_4[(CN)_6]$ (aq)$||CrCl_3$ (aq)$|Cr$

10.15 (b) Escribir las reacciones globales y las semi-reacciones de electrodo de las siguientes pilas:

(a) $Pt|Cl_2$ (g)$|HCl$ (aq)$||K_2CrO_4$ (aq)$|Ag_2CrO_4$ (s)$|Ag$
(b) $Pt|Fe^{3+}$ (aq), Fe^{2+} (aq)$||Sn^{4+}$ (aq), Sn^{2+} (aq)$|Pt$
(c) $Cu|Cu^{2+}$ (aq)$||Mn^{2+}$ (aq), H^+ (aq)$|MnO_2$ (s)$|Pt$

10.16 (a) Idear las pilas en las que se producen las siguientes reacciones:

(a) Zn (s) + $CuSO_4$ (aq) $\longrightarrow$ $ZnSO_4$ (aq) + Cu (s)
(b) 2AgCl (s) + H_2 (g) $\longrightarrow$ 2HCl (aq) + 2Ag (s)
(c) $2H_2$ (g) + O_2 (g) $\longrightarrow$ $2H_2O$ (l)

10.16 (b) Idear las pilas en las que se producen las siguientes reacciones:

(a) 2Na (s) + $2H_2O$ (l) $\longrightarrow$ 2NaOH (aq) + H_2 (g)
(b) H_2 (g) + I_2 (g) $\longrightarrow$ 2HI (aq)
(c) H_3O^+ (aq) + OH^- (aq) $\longrightarrow$ $2H_2O$ (l)

10.17 (a) Utilizar potenciales estándar para calcular los potenciales estándar de las pilas del Ejercicio 10.15a.

10.17 (b) Utilizar potenciales estándar para calcular los potenciales estándar de las pilas del Ejercicio 10.15b.

10.18 (a) Utilizar potenciales estándar para calcular los potenciales estándar de las pilas del Ejercicio 10.16a.

10.18 (b) Utilizar potenciales estándar para calcular los potenciales estándar de las pilas del Ejercicio 10.16b.

10.19 (a) Calcular las energías de Gibbs estándar a 25°C de las siguientes reacciones a partir de los potenciales estándar recogidos en la Tabla 10.7:

(a) 2Na (s) + $2H_2O$ (l) $\longrightarrow$ 2NaOH (aq) + H_2 (g)
(b) 2K (s) + $2H_2O$ (l) $\longrightarrow$ 2KOH (aq) + H_2 (g)

10.19 (b) Calcular las energías de Gibbs estándar a 25°C de las siguientes reacciones a partir de los potenciales estándar recogidos en la Tabla 10.7:

(a) $K_2S_2O_8$ (aq) + 2KI (aq) $\longrightarrow$ I_2 (s) + $2K_2SO_4$ (aq)
(b) Pb (s) + $Zn(NO_3)_2$ (aq) $\longrightarrow$ $Pb(NO_3)_2$ (aq) + Zn (s)

10.20 (a) La energía de Gibbs estándar de la reacción

K_2CrO_4 (aq) + 2 Ag (s) + $2FeCl_3$ (aq) $\longrightarrow$
Ag_2CrO_4 (s) + $2FeCl_2$ (aq) + 2KCl (aq)

es -62.5 kJ mol^{-1} a 298 K. (a) Calcular el potencial estándar de la correspondiente pila galvánica y (b) el potencial estándar del par Ag_2CrO_4/Ag, CrO_4^{2-}.

10.20 (b) Dos semi-reacciones se pueden combinar para formar (a) una nueva reacción de semi-pila o (b) una reacción global de una pila. Ilustrar ambas posibilidades utilizando las reacciones de semi-pila indicadas a continuación y calcular $E^{\ominus}$ para las nuevas reacciones de semi-pila y de pila completa.

(i) $2H_2O$ (l) + $2e^-$ $\longrightarrow$ H_2 (g) + $2OH^-$ (aq) $\quad E_1^{\ominus} = -0.828$ V
(ii) Ag^+ (aq) + e^- $\longrightarrow$ Ag (s) $\quad E_2^{\ominus} = +0.799$ V

10.21 (a) Calcular el potencial estándar del par Ag_2S, H_2O/Ag, S^{2-}, O_2, H^+ utilizando los siguientes datos:

Ag_2S (s) + $2e^-$ $\longrightarrow$ 2Ag (s) + S^{2-} (aq) $\quad E^{\ominus} = -0.69$ V
O_2 (g) + $4H^+$ (aq) + $4e^-$ $\longrightarrow$ $2H_2O$ (l) $\quad E^{\ominus} = +1.23$ V

10.21 (b) Analicemos la pila $Pt|H_2$ (g, $p^{\ominus}$)$|HCl$ (aq)$|AgCl$ (s)$|Ag$, cuya reacción es 2AgCl (s) + H_2 (g) $\rightarrow$ 2Ag (s) + 2HCl (aq). A 25°C y una molalidad de HCl de 0.010 mol kg^{-1}, $E = +0.4658$ V. (a) Escribir la ecuación de Nernst para la reacción de la pila. (b) Calcular la $\Delta_r G$ de la reacción de la pila. (c) Calcular $E^{\ominus}$(AgCl/Ag) suponiendo que se cumple la ley límite de Debye-Hückel.

10.22 (a) Utilizar la ley límite de Debye-Hückel y la ecuación de Nernst para estimar el potencial de la pila $Ag|AgBr$ (s)$|KBr$ (aq, 0.050 mol kg^{-1}) $||Cd(NO_3)_2$ (aq, 0.010 mol kg^{-1})$|Cd$ a 25°C.

10.22 (b) Utilizar la información de la Tabla 10.7 para calcular el potencial estándar de la pila $Ag|AgNO_3$ (aq)$||Fe(NO_3)_2$ (aq)$|Fe$ y la energía de Gibbs y la entalpía estándar de la reacción de la pila a 25°C. Estimar el valor de $\Delta_r G^{\ominus}$ a 35°C.

10.23 (a) Calcular las constantes de equilibrio de las siguientes reacciones a 25°C a partir de datos de potencial estándar.

(a) Sn (s) + Sn^{4+} (aq) $\rightleftharpoons$ $2Sn^{2+}$ (aq)
(b) Sn (s) + 2AgCl (s) $\rightleftharpoons$ $SnCl_2$ (aq) + 2Ag (s)

10.23 (b) Calcular las constantes de equilibrio de las siguientes reacciones a 25°C a partir de datos de potencial estándar.

(a) Sn (s) + $CuSO_4$ (aq) $\rightleftharpoons$ Cu (s) + $SnSO_4$ (aq)
(b) Cu^{2+} (aq) + Cu (s) $\rightleftharpoons$ $2Cu^+$ (aq)

10.24 (a) Utilizar los potenciales estándar de los pares Au^+/Au (+1.69 V), Au^{3+}/Au (+1.40 V) y Fe^{3+}/Fe^{2+} (+0.77 V) para calcular $E^\ominus$ y la constante de equilibrio de la reacción $2Fe^{2+}$ (aq) + Au^{3+} (aq) $\rightleftharpoons$ $2Fe^{3+}$ (aq) + Au^+ (aq).

10.24 (b) Determinar el potencial estándar de la pila cuya reacción es Co^{3+} (aq) + $3Cl^-$ (aq) + 3Ag (s) $\rightarrow$ 3AgCl (s) + Co (s) a partir de los potenciales estándar de los pares AgCl/Ag, Cl^- (+0.22 V), Co^{3+}/Co^{2+} (+1.81 V) y Co^{2+}/Co (−0.28 V).

10.25 (a) Las solubilidades de AgCl y $BaSO_4$ en agua a 25°C son 1.34×10^{-5} mol kg^{-1} y 9.51×10^{-4} mol kg^{-1}, respectivamente. Calcular sus constantes de solubilidad. ¿Existe alguna diferencia significativa si se desprecian los coeficientes de actividad?

10.25 (b) Las solubilidades de AgI y Bi_2S_3 en agua a 25°C son 1.2×10^{-8} mol kg^{-1} y 1.6×10^{-20} mol kg^{-1}, respectivamente. Calcular sus constantes de solubilidad. ¿Existe alguna diferencia significativa si se desprecian los coeficientes de actividad?

10.26 (a) Deducir una expresión para el potencial de un electrodo cuya semi-reacción es la reducción de iones $Cr_2O_7^{2-}$ a iones Cr^{3+} en disolución ácida.

10.26 (b) Deducir una expresión para el potencial de un electrodo cuya semi-reacción es la reducción de iones MnO_4^- a iones Mn^{2+} en disolución ácida.

10.27 (a) El potencial a intensidad cero de la pila Pt|H_2 (g)|HCl (aq)|AgCl (s)|Ag a 25°C es +0.322 V. ¿Cuál es el pH de la disolución de electrolito?

10.27 (b) El potencial a intensidad cero de la pila Pt|H_2 (g)|HI (aq)|AgI (s)|Ag a 25°C es +1.00 V. ¿Cuál es el pH de la disolución de electrolito?

10.28 (a) La solubilidad del AgBr a 25°C es 2.6 μmol kg^{-1}. ¿Cuál es el potencial a intensidad cero de la pila Ag|AgBr (aq)|AgBr (s)|Ag a esta temperatura?

10.28 (b) La solubilidad del AgI a 25°C es 12 nmol kg^{-1}. ¿Cuál es el potencial a intensidad cero de la pila Ag|AgI (aq)|AgI (s)|Ag a esta temperatura?

10.29 (a) El potencial estándar de la pila Ag|AgI (s)|AgI (aq)|Ag es +0.9509 V a 25°C. Calcular (a) la solubilidad del AgI y (b) su constante de solubilidad.

10.29 (b) El potencial estándar de la pila Bi|Bi_2S_3 (s)|Bi_2S_3 (aq)|Bi es +0.96 V a 25°C. Calcular (a) la solubilidad del Bi_2S_3 y (b) su constante de solubilidad.

Problemas

Problemas numéricos

10.1 Idear una pila en la que la reacción global sea Pb (s) + Hg_2SO_4 (s) $\rightarrow$ $PbSO_4$ (s) + 2Hg (l). ¿Cuál es su potencial si el electrolito está saturado en ambas sales a 25°C? Las constantes de solubilidad del Hg_2SO_4 y del $PbSO_4$ son 6.6×10^{-7} y 1.6×10^{-8}, respectivamente.

10.2 Sabiendo que para la reacción de la pila Daniell a 25°C de temperatura $\Delta_r G^\ominus = -212.7$ kJ mol^{-1}, calcular, para $b(CuSO_4) = 1.0 \times 10^{-3}$ mol kg^{-1} y $b(ZnSO_4) = 3.0 \times 10^{-3}$ mol kg^{-1} (a) las fuerzas iónicas de las disoluciones, (b) los coeficientes de actividad iónicos medios de los compartimentos, (c) el cociente de reacción, (d) el potencial de pila estándar y (e) el potencial de pila. (Tomar $\gamma_+ = \gamma_- = \gamma_\pm$ en los respectivos compartimentos.)

10.3 Aunque el electrodo de hidrógeno sea el electrodo conceptualmente más simple y la base del estado de referencia del potencial eléctrico de los sistemas electroquímicos, su manipulación es muy engorrosa. Por este motivo se han ideado diferentes sustitutos. Una de estas alternativas es el electrodo de quinhidrona, (quinhidrona, Q·QH_2, es un complejo de quinona, $C_6H_4O_2$ = Q, e hidroquinona, $C_6H_4O_2H_2$ = QH_2). La semi-reacción del electrodo es Q (aq) + $2H^+$ (aq) + $2e^-$ $\rightarrow$ QH_2 (aq), $E^\ominus$ = +0.6994 V. Al construir la pila Hg|Hg_2Cl_2 (s)|HCl (aq)|Q·QH_2|Au su potencial resultó ser +0.190 V. ¿Cuál es el pH de la disolución de HCl? Suponer que es aplicable la ley límite de Debye-Hückel.

10.4 Una pila de combustible desarrolla un potencial eléctrico a partir de la reacción química de reactivos suministrados desde un depósito externo. ¿Cuál es el potencial a intensidad cero de una pila cuyo combustible es (a) hidrógeno y oxígeno, (b) la combustión de butano a 1.0 atm y 298 K?

10.5 Analicemos la pila Zn (s)|$ZnCl_2$(0.0050 mol kg^{-1})|Hg_2Cl_2 (s)|Hg (l) cuya reacción es Hg_2Cl_2 (s) + Zn (s) $\rightarrow$ 2Hg (l) + $2Cl^-$ (aq) + Zn^{2+} (aq). Sabiendo que $E^\ominus(Zn^{2+}, Zn) = -0.7628$ V, $E^\ominus(Hg_2Cl_2, Hg) = +0.2676$ V y que el potencial de la pila medido es +1.2272 V, (a) escribir la ecuación de Nernst de la pila. Determinar (b) el potencial de pila estándar, (c) $\Delta_r G$, $\Delta_r G^\ominus$ y K de la reacción de la pila, (d) la actividad y el coeficiente de actividad iónico medio del $ZnCl_2$ a partir del potencial de pila medido y (e) el coeficiente de actividad iónico medio del $ZnCl_2$ utilizando la ley límite de Debye-Hückel. (f) Sabiendo que $(\partial E/\partial T)_p = -4.52 \times 10^{-4}$ V K^{-1}, calcular ΔS y ΔH.

10.6 Se ha medido el potencial a intensidad cero de la pila Pt|H_2 (g, $p^\ominus$)|HCl (aq, b)|Hg_2Cl_2 (s)|Hg (l) a 25°C y presiones elevadas [G.J. Hills y D.J.G. Ives, *J. Chem. Soc.*, **311** (1951)] con los resultados siguientes:

b/(mmol kg^{-1})	1.6077	3.0769	5.0403	7.6938	10.9474
E/V	0.60080	0.56825	0.54366	0.52267	0.50532

Determinar el potencial estándar de la pila y el coeficiente de actividad iónico medio del HCl a estas molalidades. (Hacer un ajuste por mínimos cuadrados de los datos para obtener la mejor recta.)

10.7 Se dispone de medidas precisas del potencial de la pila Pt|H_2 (g, $p^\ominus$)|NaOH (aq, 0.0100 mol kg^{-1}), NaCl (aq, 0.01125 mol kg^{-1})|AgCl (s)|Ag

[C.P Bezbourah, M.F.G.F.C. Camoes, A.K. Covington y J.V. Dobson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans I*, **69**, 949 (1973)]. Algunos de los datos recogidos son:

$\theta/°C$	20.0	25.0	30.0
E/V	1.04774	1.04864	1.04942

Calcular el pK_w a estas temperaturas y la entalpía y entropía estándar de la autoprotólisis del agua a 25.0°C.

10.8 Se han publicado medidas de los potenciales de pilas del tipo Ag|AgX (s) MX (b_1)|M_xHg|MX (b_2)|AgX (s)|Ag, en las que M_xHg es una amalgama y el electrolito es un haluro de un metal disuelto en etilenglicol [U. Sen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans* I, **69**, 2006 (1973)]. En la siguiente tabla se recogen valores obtenidos con LiCl. Estimar el coeficiente de actividad a la concentración marcada con * y, utilizando este valor, calcular los coeficientes de actividad para el resto de concentraciones a partir de los potenciales de pila medidos. Para resolver el problema emplear la siguiente versión de la ley generalizada de Debye-Hückel:

$$\log \gamma_\pm = -\frac{AI^{1/2}}{1 - BI^{1/2}} + kI$$

con $A = 1.461$, $B = 1.70$, $k = 0.20$ e $I = b/b^\ominus$. Para $b_2 = 0.09141$ mol kg^{-1}:

b_1/(mol kg^{-1})	0.0555	0.09141*	0.1652	0.2171	1.040	1.350
E/V	−0.0220	0.0000	0.0263	0.0379	0.1156	0.1336

10.9 Supongamos que la ley generalizada de Debye-Hückel para un electrolito 1:1 se puede escribir en la forma simplificada $\log \gamma_\pm = -0.509I^{1/2} + kI$, siendo k una constante e $I = b/b^\ominus$. Demostrar que una representación de y frente a I, siendo

$$y = E + 0.1183 \log I - 0.0602\, I^{1/2}$$

debe ser una línea recta con ordenada en el origen $E^\ominus$ y pendiente $-0.1183k$. Aplicar el procedimiento a los siguientes datos obtenidos (a 25°C) con la pila Pt|H_2 (g, $p^\ominus$)|HCl (aq, b)|AgCl (s)|Ag:

b/(mmol kg^{-1})	123.8	25.63	9.138	5.619	3.215
E/mV	341.99	418.24	468.60	492.57	520.53

(a) Hallar el potencial de pila estándar y el potencial estándar del par AgCl/Ag, Cl^-. (b) Se ha medido el potencial de pila a intensidad cero, obteniéndose 352.4 mV con b = 100.0 mol kg^{-1}. ¿Cuál es el pH y el coeficiente de actividad iónico medio?

10.10 En la siguiente tabla se presentan coeficientes de actividad iónicos medios de disoluciones de NaCl a 25°C. Confirmar que se cumplen la ley límite de Debye-Hückel y que el mejor ajuste se obtiene con la ley generalizada.

b/(mmol kg^{-1})	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0
$\gamma_\pm$	0.9649	0.9519	0.9275	0.9024	0.8712

10.11 Al realizar medidas precisas del potencial estándar del par AgCl/Ag, Cl^- en un amplio intervalo de temperaturas [R.G. Bates y V.E. Bowers, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **53**, 283 (1954)], se halló que se ajustaban a la expresión:

$$E^\ominus/V = 0.23659 - 4.8564 \times 10^{-4}\,(\theta/°C) - 3.4205 \times 10^{-6}\,(\theta/°C)^2 + 5.869 \times 10^{-9}\,(\theta/°C)^3$$

Calcular la energía de Gibbs y la entalpía de formación estándar del Cl^- (aq) y su entropía a 298 K.

10.12 Utilizar los datos que se presentan en la tabla que aparece a continuación para comprobar que la ley límite de Debye-Hückel predice los valores límite del coeficiente de actividad iónico medio del ácido acético demostrando que la representación del pK'_a, siendo $K_a = K'_a K_\gamma$, frente a $(\alpha b)^{1/2}$, siendo b la molalidad del ácido y α su grado de disociación, debe ser una línea recta.

b/(mmol kg^{-1})	0.0280	0.1114	0.2184	1.0283	2.414	5.9115
α	0.5393	0.3277	0.2477	0.1238	0.0829	0.0540

10.13 El electrodo Sb|Sb_2O_3 (s)|OH^- (aq) es reversible a los iones OH^-. Deducir una expresión para su potencial en función de (a) el pOH y (b) el pH de la disolución. (c) ¿En cuánto debe variar el potencial si se incrementa la molalidad de NaOH (aq) en el compartimento electródico de 0.010 mol kg^{-1} a 0.050 mol kg^{-1} a 25°C? Utilizar la ley límite de Debye-Hückel para estimar los coeficientes de actividad que se necesiten.

10.14 En la actualidad, los elementos superpesados son de considerable interés. Hace poco se creyó (erróneamente) que se había descubierto el primero, y se intentaron predecir las propiedades químicas del ununpentium [Uup, elemento 115, O.L. Keller, C.W. Nestor y B. Fricke, *J. Phys. Chem.* **78**, 1945 (1974)]. En un apartado del artículo, estimaron la entalpía y la entropía estándar de la reacción Uup^+ (aq) + $\frac{1}{2}$ H_2 (g) → Uup (s) + H^+ (aq) a partir de los siguientes datos: $\Delta_{sub}H^\ominus$(Uup) = +1.5 eV, I (Uup) = 5.52 eV, $\Delta_{hid}H^\ominus$ (Uup^+, aq) = −3.22 eV, $S^\ominus$ (Uup^+, aq) = +1.34 meV K^{-1}, $S^\ominus$(Uup, s) = +0.69 meV K^{-1}. Estimar el potencial estándar esperado del par Uup^+/Uup.

Problemas teóricos

10.15 Demostrar que la solubilidad, S, de una sal 1:1 poco soluble está relacionada con su constante de solubilidad mediante $S = K_s^{1/2}\, e^{1.172S^{1/2}}$.

10.16 Suponer que una sal poco soluble MX tiene una constante de solubilidad K_s y una solubilidad S. Demostrar que, en una disolución ideal de concentración C de una sal totalmente soluble NX, la solubilidad de MX se modifica a

$$S' = \tfrac{1}{2}(C^2 + 4K_s^2)^{1/2} - \tfrac{1}{2}C$$

y que si K_s es pequeña (en un sentido que se debe indicar), $S' \approx K_s/C$.

10.17 Demostrar que, si la fuerza iónica de una disolución de una sal poco soluble MX y de una sal soluble NX está dominada por la concentración C de esta última, y si es aceptable utilizar la ley límite de Debye-Hückel, la solubilidad S' en la disolución mezcla viene dada por

$$S' = \frac{K_s e^{4.606AC^{1/2}}}{C}$$

cuando K_s es pequeña (en un sentido que se debe indicar).

10.18 Demostrar que el descenso del punto de congelación de una disolución real en la que el disolvente de masa molar M presenta una actividad a_A cumple

$$\frac{d \ln a_A}{d(\Delta T)} = -\frac{M}{K_f}$$

y utilizar la ecuación de Gibbs-Duhem para demostrar que

$$\frac{d \ln a_B}{d(\Delta T)} = -\frac{1}{b_B K_f}$$

donde a_B es la actividad del soluto y b_B su molalidad. Emplear la ley límite de Debye-Hückel para demostrar que el coeficiente osmótico (ϕ, Problema 7.12) viene dado por $\phi = 1 - \frac{1}{3}A'I$ con $A' = 2.303\,A$ e $I = b/b^{\ominus}$.

Problemas adicionales propuestos por Carmen Giunta y Charles Trapp

10.19 La lista de potenciales estándar recopilada por Bratsch muestra que el europio tiene el potencial de reducción menos negativo, para un par M^{3+}/M en ácido fuerte (pH = 0), de todos los lantánidos [S.G. Bratsch, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18**, 1 (1989)], $E^{\ominus}(Eu^{3+}/Eu) = -1.991$ V, siendo el siguiente más fácilmente reducible el yterbio, con $E^{\ominus}(Yb^{3+}/Yb) = -2.19$ V. (a) Describir los requisitos que debe cumplir un agente reductor capaz de depositar Eu metal en una disolución ácida de iones lantánido M^{3+} en condiciones estándar (actividades y fugacidades unidad; pH = 0), manteniendo al resto de lantánidos en disolución. (b) Supongamos ahora que las condiciones no son estándar. ¿Cuál es el valor máximo de la relación $a_{Yb^{3+}}/a_{Eu^{3+}}$ para la que todavía se deposita espontáneamente el Eu (prácticamente nada) pero no el Yb?

10.20 Larson ha estudiado la termoquímica de los iones vanadio (V) en disolución acuosa [J.W. Larson, *J. Chem. Eng. Data*, **40**, 1276 (1995)]. A pH neutro, las especies mayoritarias son $H_2VO_4^-$ y $V_4O_{12}^{4-}$. La constante de equilibrio de la reacción $4H_2VO_4^-(aq) \rightarrow V_4O_{12}^{4-}(aq) + 4H_2O(l)$ determinada resultó ser 106.4 a 50°C. ¿Cómo está distribuido el vanadio entre esas dos especies a 50°C y fuerza iónica unidad si la concentración total de vanadio es 1.0×10^{-2} mol kg^{-1}? Considerar que la fuerza iónica es 1.000 y utilizar la siguiente ecuación generalizada de Debye-Hückel para estimar los coeficientes de actividad ($A = 0.5373$ a 50°C).

$$\log \gamma = -\frac{Az^2 I^{1/2}}{1 + I^{1/2}}$$

10.21 (a) Deducir una relación general para $(\partial E/\partial p)_{T,n}$ para celdas electroquímicas que emplean reactivos en cualquier estado físico. (b) E. Cohen y K. Piepenbroek [*Z. Physik. Chem.*, **167A**, 365 (1933)] calcularon la variación de volumen de la reacción TlCl (s) + CNS^- (aq) → TlCNS (s) + Cl^- (aq) a 30°C de temperatura a partir de datos de densidad, obteniendo $\Delta_r V = -2.666 \pm 0.080$ cm^3 mol^{-1}. También midieron el potencial de la pila Tl (Hg)|TlCNS (s)|KCNS⋮KCl|TlCl (s)|Tl(Hg) a diferentes temperaturas y hasta 1500 atm. En la tabla adjunta se recogen sus resultados.

p/atm	1.00	250	500	750	1000	1250	1500
E/mV	8.56	9.27	9.98	10.69	11.39	12.11	12.82

Haciendo uso de esta información, obtener $(\partial E/\partial p)_{T,n}$ a 30°C y compararlo con el valor obtenido a partir de $\Delta_r V$. (b) Ajustar los datos a un polinomio de E frente a p. ¿Es constante $(\partial E/\partial p)_{T,n}$? (d) Utilizando el polinomio, estimar el coeficiente de compresibilidad isotérmico de la celda en su conjunto.

10.22 Teniendo en cuenta que el electrodo de hidrógeno es el electrodo de referencia fundamental, es importante estudiar el efecto de la presión sobre las pilas que lo contienen. W.R. Hainsworth, H.J. Rowley y D. MacInnes [*J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 1437 (1924)] estudiaron la influencia de la presión sobre la pila hidrógeno/calomelanos, Pt|H_2 (g, p)|HCl (0.1 M) |Hg_2Cl_2 (s)|Hg (l) hasta presiones de 1000 atm a 25°C, con los siguientes resultados:

p/atm	1.00	10	38	51	108	210
ΔE/mV	0	29.5	47	51	61	69
p/atm	380	430	560	720	900	1020
ΔE/mV	79	82	86	91	95	98

siendo $\Delta E = E(p) - E(1\text{ atm})$. (a) Deducir una expresión para ΔE utilizando la ecuación de los gases ideales. Comparar esta expresión con los datos experimentales. (b) Ajustar los valores de ΔE y $(\partial E/\partial p)_T$ a una función polinómica en p. (c) Obtener una ecuación teórica para estas magnitudes utilizando la forma del virial de la ecuación de van der Waals y la ecuación empírica del virial $Z = 1 + 0.000537\,(p/\text{atm}) + 3.5 \times 10^{-8}\,(p/\text{atm})^2$ utilizada por Hainsworth *et al.* Representar los datos experimentales y teóricos obtenidos para esta pila en el mismo gráfico. ¿Cuál es el ajuste? (d) Calcular la fugacidad del H_2 empleando los datos del potencial de pila.

Microproyectos Parte 1:

Preparados por M. Cady y C.A. Trapp

1.1 Ecuaciones de estado de gases, líquidos y sólidos

(a) ¿Qué diferencias hay entre la ecuación de estado de un gas ideal, la de un gas de van der Waals y la del virial? ¿Por qué hay tantas ecuaciones de estado para los gases y en base a qué una ecuación es preferible a otra?

(b) Deducir una relación entre las constantes críticas y los parámetros de la ecuación de Dieterici. Demostrar que $Z_c = 2e^{-2}$ y deducir la forma reducida de la ecuación de estado de Dieterici. Comparar el factor de compresibilidad crítico previsto por van der Waals y Dieterici. ¿Cuál es el más próximo a los resultados experimentales?

(c) ¿Cómo se debe operar con el coeficiente de dilatación cúbica y el de compresibilidad isotérmica para establecer una ecuación de estado para un líquido o un sólido? Escribir una ecuación de estado aproximada para el agua líquida a temperaturas y presiones "normales". Calcular V_m para H_2O (l) y H_2O (g) a 5.0 bar y 75°C.

1.2 El segundo coeficiente del virial

El segundo coeficiente del virial del metano puede calcularse aproximadamente mediante la ecuación empírica $B'(T) = a + be^{-c/T^2}$, siendo $a = -0.1993\ \mathrm{bar}^{-1}$, $b = 0.2002\ \mathrm{bar}^{-1}$ y $c = 1131\ \mathrm{K}^2$ con $300\ \mathrm{K} \leq T \leq 600\ \mathrm{K}$.

(a) ¿Cuál es el valor de la temperatura de Boyle del metano?

(b) Comparar el volumen molar del metano a 50 bar que predice la ecuación del virial con el obtenido suponiendo comportamiento ideal a (i) 25°C , (ii) 100°C.

(c) Deducir una ecuación para el cálculo por ordenador de cada una de las siguientes propiedades del metano: (i) π_T a 25°C y 100 bar, (ii) ΔS_m, ΔH_m y ΔG_m cuando el gas se comprime isotérmicamente desde 1 bar hasta 100 bar a 25°C. Suponer que $B(T) = RTB'(T)$.

1.3 Disolventes fluidos supercríticos

El parámetro de solubilidad, δ, se define como $(\Delta U_{\text{cohesión}}/V_m)^{1/2}$, donde $\Delta U_{\text{cohesión}}$ es la energía de cohesión del disolvente, la energía por mol necesaria para incrementar isotérmicamente el volumen hasta un valor infinito. El dietiléter, el tetracloruro de carbono y el dioxano tienen intervalos de parámetros de solubilidad de 7-8, 8-9 y 10-11, respectivamente.

(a) Deducir una ecuación que sea útil para el cálculo de las isotermas para variaciones reducidas de energía interna, $\Delta U_r\,(T_r, V_r)$ definida como

$$\Delta U_r\,(T_r, V_r) = \frac{U_r\,(T_r, V_r) - U_r\,(T_r, \infty)}{p_c V_c}$$

(b) Representar ΔU_r frente a p_r para las isotermas $T_r = 1$, 1.2 y 1.5 en el intervalo de presiones reducidas para el que $0.7 \leq V_r \leq 2$.

(c) Representar δ frente a p_r para las isotermas del dióxido de carbono $T_r = 1$ y 1.5 en el intervalo de presión reducida para el que $1 \leq V_r \leq 3$. ¿En qué intervalo de presiones a $T_r = 1$ tendrá el dióxido de carbono propiedades disolventes similares a las del tetracloruro de carbono líquido?

1.4 Calorimetría en disolución

Cuando se mezclan 1.3584 g de acetato sódico trihidrato en 100.0 mL de HCl (aq) 0.2000 M a 25°C, la temperatura del calorímetro desciende 0.397°C. Este enfriamiento esta provocado por la reacción

$$H_3O^+\,(aq) + NaCH_3CO_2 \cdot 3H_2O\,(s) \longrightarrow Na^+\,(aq) + CH_3COOH\,(aq) + 4H_2O\,(l)$$

La capacidad calorífica del calorímetro es 91.0 J K^{-1} y la densidad de capacidad calorífica de la disolución del ácido es 4.144 J K^{-1} mL^{-1}. Determinar la entalpía de formación estándar del catión sodio en agua. La entalpía de formación estándar del acetato sódico trihidrato es −1604 kJ mol^{-1}.

1.5 Entalpías de sublimación y atomización

La entalpía de combustión estándar del 7,8-benzoquinoleína (benz) es −6556 ± 4 kJ mol^{-1} para un sólido puro a 25°C. La reacción de combustión es:

$$C_{13}H_9N\,(s) + \tfrac{61}{4}\,O_2\,(g) \longrightarrow 13CO_2\,(g) + \tfrac{9}{2}\,H_2O\,(l) + \tfrac{1}{2}\,N_2\,(g)$$

Se ha utilizado un equipo de flujo molecular restringido para determinar las pequeñísimas presiones de vapor, p, del sólido midiendo la pérdida de masa del sólido, Δm, en períodos de tiempo Δt a temperatura constante. Del análisis teórico del aparato resulta la relación

$$p/\mathrm{Torr} = 17.4\left(\frac{f(\Delta m/\mathrm{g})}{\alpha\,(A/\mathrm{cm}^2)(\Delta t/\mathrm{s})}\right)\left(\frac{T/\mathrm{K}}{M/(\mathrm{g\ mol^{-1}})}\right)^{1/2}$$

donde A es el área de la superficial de la muestra ($A = 3.64\ \mathrm{cm}^2$). Las constantes del aparato son $f = 8.99$ y $\alpha = 1$. La siguiente tabla recoge los datos experimentales.

(a) Determinar la entalpía y la entropía de sublimación a la presión de vapor de 1.00 Torr.

(b) Utilizar las entalpía de combustión y sublimación, junto con cualquier otra información necesaria, para calcular una entalpía de atomización basada en datos experimentales. Los cálculos SCF-CNDO dan un valor de 11 533 ± 8 kJ mol^{-1}. ¿Coincidirán los valores teórico y experimental?

T/K	293.10	298.20	303.13	308.23	313.17	318.24	323.15
Δt/s	21 600	19 200	18 000	7140	4200	3600	1800
Δm/g	0.0481	0.0797	0.1275	0.0823	0.0801	0.1055	0.0877

Equilibrio

1.6 Capacidad calorífica del $Ce_2Si_2O_7$ a baja y alta temperatura

Se ha hallado que la capacidad calorífica molar del β-$Ce_2Si_2O_7$ se puede describir, en el intervalo de temperatura 0-30 K a 1 bar, mediante

$$C_{p,m}(T) = a\,(T/K)^3 \left(1 - e^{-b/T^2}\right)$$

siendo $a = 5.597 \times 10^{-4}$ J mol^{-1} K^{-4} y $b = 1701.8$ K^2 dos parámetros empíricos. En el intervalo de elevadas temperaturas 500-900 K, la capacidad calorífica molar se puede describir mediante

$$C_{p,m}(T)/(\text{J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) = 222.3716 + 0.076\,790\,42\,(T/\text{K}) - 3\,631\,886\,(T/\text{K})^{-2}$$

No se ha detectado ningún cambio de fase por debajo de 900 K.

(a) Representar $S_m(T)$, $H_m(T) - H_m(0)$, y $G_m(T) - G_m(0)$ en el intervalo $0 \leq T \leq 30$ K.

(b) De acuerdo con la ley de Doulong y Petit, la capacidad calorífica a elevada temperatura de un mol de átomos de un material cristalino es $3R$. ¿Cuál es el nivel de ajuste entre la predicción clásica y la experimental?

1.7 La destrucción de las reservas de clorofluorocarbonos

Las nuevas normativas han declarado ilegal el uso de ciertos CFC como refrigerantes. Se ha sugerido el uso de oxalato sódico, $Na_2(CO_2)_2$, a elevadas temperaturas para destruir las reservas existentes de CFC. Como ejemplo, la mineralización de freón-12 es

$$CF_2Cl_2\,(g) + 2Na_2\,(CO_2)_2(s) \longrightarrow 2NaF\,(s) + 2NaCl\,(s) + C\,(s) + 4CO_2\,(g)$$

(a) Sin realizar ningún cálculo, ¿qué diría sobre la espontaneidad de la reacción? ¿Por qué se requiere temperatura elevada? ¿Por qué las mezclas reaccionantes no se pueden calentar a temperaturas superiores a 270°C?

(b) Utilizar los recursos de las bases de datos de la biblioteca, de internet o del PC para encontrar los datos termodinámicos que permitan el cálculo de $\Delta_r G^\ominus(T)$. Estimar el valor de cualquier magnitud termodinámica que no pueda hallarse. Para información general sobre las fuentes de datos químicos de internet, conectarse con las URL: http://www.acs.org/; http://www.indiana.edu/cheminfo/. Específicamente para datos termodinámicos conectar con el NIST Chemistry Webbook: http://webbook.nist.gov/.

1.8 Determinación calorimétrica de la fuerza de los enlaces de hidrógeno

Se ha comprobado que los datos de entalpía de exceso de mezcla de 1-propanol y tripropilamina a 25°C se ajustan a la expresión

$$H^E/(\text{J mol}^{-1}) = x_1(1 - x_1)\sum_{r=0}^{3} A_r(1 - 2x_1)^r$$

donde $A_r/(\text{J mol}^{-1}) = -1131, 1355, -855, 1127$ para $r = 0, 1, 2, 3$.

(a) Representar H^E frente a x_1 y comparar la forma del gráfico con la que cabría esperar para una disolución en la que $H^E = \omega x_1 x_2$. ¿Qué relación tienen los gráficos con las energías de interacción intermolecular?

(b) La entalpía de exceso de mezcla de 1-propanol y heptano a 25°C y dilución infinita es $H^E = +25.3$ kJ mol^{-1}, mientras que para la mezcla de tripropilamina y heptano es $H^E = +121$ J mol^{-1}. Deducir la fuerza del enlace de hidrógeno alcohol-amina. Suponer que la entalpía de reorganización estructural intermolecular se anula para el ciclo.

1.9 Equilibrio vapor-líquido

El compuesto *ter*-amilmetiléter (TAME) tiene un uso potencial como agente antideflagrante de la gasolina. La ecuación empírica de Redlich-Kister para la energía de Gibbs de exceso de la mezcla de metanol (1) y TAME (2) es:

$$G^E/RT = x_1 x_2 \sum_{n=0}^{4} A_n(1 - 2x_1)^n$$

donde $A_n = 1.4170, -0.05245, 0.1599, 0.1061, -0.09159$ para $n = 0, 1, \cdots, 4$. Los coeficientes de actividad vienen dados por

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \sum_{n=0}^{4} A_n f_n(x_1) \qquad \ln \gamma_2 = x_1^2 \sum_{n=0}^{4} (-1)^n A_n f_n(x_2)$$

donde

$$f_n(x) = \{1 - 2(n+1)x\}(1 - 2x)^{n-1}$$

La presión de vapor y el volumen molar del TAME puro son 6.09 kPa y 131.78 cm^3 mol^{-1} a 288.15 K y los del metanol son 9.86 kPa y 40.254 cm^3 mol^{-1}.

(a) ¿Cuál es el condición termodinámica para el equilibrio vapor-líquido? ¿Qué ley relaciona la presión de vapor con la composición de una disolución ideal? ¿Cómo debe modificarse esta ley para describir la presión de vapor de disoluciones reales?

(b) Representar $\ln \gamma$ frente a x_1. ¿Reflejará el gráfico los valores correctos para las diluciones infinitas tanto de TAME como de metanol?

(c) Represenatr $G^E(x_1)$. ¿Qué nos dice este gráfico sobre la espontaneidad de la mezcla? ¿Cabe esperar que la curva presente la forma correspondiente a una disolución regular?

(d) Representar la presión de vapor total $p(x_1)$, $p = p_1 + p_2$, y mostrar también la curva $p(y_1)$, siendo y la fracción molar en el vapor. ¿Cuál es la presión de vapor y la composición del azeotropo? ¿Cuál es la presión de equilibrio caundo $x_1 = 0.2$?

(e) Representar las presiones de vapor total y parciales $p(x_1)$, $p_1(x_1)$ y $p_2(x_1)$. ¿Qué nos dicen estas curvas sobre las desviaciones de la idealidad? Calcular la constante de la ley de Henry para metanol y TAME.

(f) Estimar la presión de vapor del TAME puro a 288.15 K cuando está sometido a una presión de 2.0 bar.

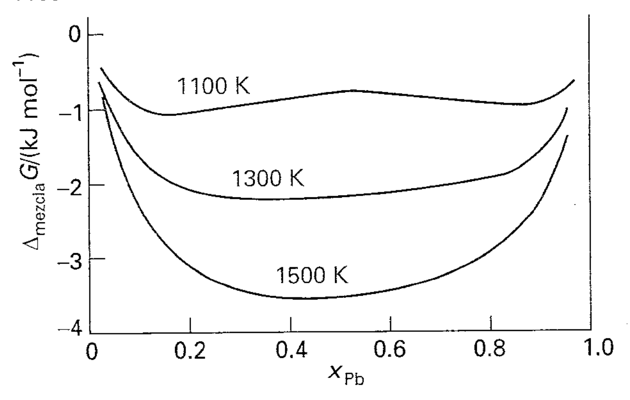
1.10 Solubilidad y miscibilidad de mezclas Cu/Pb

La siguiente figura muestra la $\Delta_{mezcla}G$ (x_{Pb}, T) de una mezcla de cobre y plomo.

(a) ¿Qué nos dice el gráfico sobre la miscibilidad del cobre y el plomo y sobre la espontaneidad de la formación de la disolución? ¿Cuál es la varianza (F) a (i) 1500 K, (ii) 1100 K?

(b) Supongamos que a 1500 K se enfría lentamente una mezcla de composición (i) x_{Pb} = 0.1, (ii) x_{Pb} = 0.7 hasta 1100 K. ¿Cuál es la composición de equilibrio de la mezcla final? Dar una estimación de las cantidades relativas de cada fase.

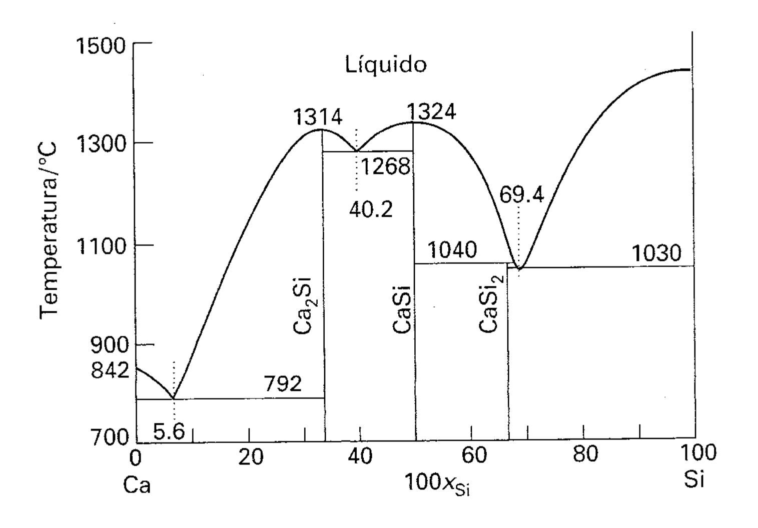
(c) ¿Cuál es la solubilidad de (i) plomo en cobre, (ii) cobre en plomo a 1100 K?



1.11 Diagrama temperatura-composición del sistema binario Ca/Si

(a) Identificar los eutécticos, puntos de fusión congruentes y puntos de fusión incongruentes que aparecen en el diagrama de fases del sistema calcio/silicio de la figura.

(b) Si se enfría una disolución fundida del 20 % atómico en Si desde 1500°C hasta 1000°C, ¿qué fases, y de qué composición, existirán en equilibrio? Estimar las cantidades relativas de cada fase.



(c) Si el $CaSi_2$ funde completamente a 1040°C, ¿qué fases (qué composición de las fases y cantidades relativas) existirán en equilibrio?

(d) Describir el equilibrio de fases que se observa cuando se enfría hasta 1030°C una disolución fundida del 80 % atómico en Si. ¿Qué fases y qué cantidades relativas existirán en el equilibrio a una temperatura (i) ligeramente superior a 1030°C, (ii) ligeramente inferior a 1030°C? Representar los porcentajes molares de Si (s) y $CaSi_2$ (s) en función del tanto por ciento en moles de la disolución fundida que se enfría hasta 1030°C.

1.12 Aspectos de la producción de amoniaco

Supongamos que un catalizador de hierro en una planta particular produce amoniaco de la forma más rentable a 450°C cuando la presión es tal que la Δ_rG de la reacción $\frac{1}{2}N_2$ (g) + $\frac{3}{2}H_2$ (g) → NH_3 (g) es igual a −500 J mol^{-1}. ¿Qué presión se necesita? Supongamos ahora que se ha desarrollado un nuevo catalizador que es más rentable a 400°C cuando la presión da el mismo valor de Δ_rG. ¿Qué presión se necesita cuando se utiliza el nuevo catalizador? ¿Cuáles son las ventajas del nuevo catalizador? Suponer que (a) todos los gases son ideales y que (b) todos los gases son gases de van der Waals. Se necesitan valores a T constante (isotermas) de Δ_rG (T, p) en el intervalo de presiones 100 atm ≤ p ≤ 400 atm para deducir la respuesta. ¿Confirman estas representaciones el principio de Le Chatelier en lo que se refiere a la respuesta del equilibrio frente a las variaciones de temperatura y presión?

1.13 Reducción de sílice con grafito

Se obtienen grandes cantidades de silicio reduciendo SiO_2 con carbón en hornos de arco a elevadas temperaturas. Estas mezclas de SiO_2/grafito a temperatura elevada incluyen diferentes especies químicas, tales como C (s), SiO_2 (s), SiO_2 (l), Si (s), Si (l), SiC (s), SiO (g) y CO (g). La tabla contiene información sobre la dependencia con la temperatura de $G(T) - H_{SER} = a + bT$ de estas especies, y de algunas más, en el intervalo de temperatura 1500-2500 K y a 1 bar, siendo $G(T) - H_{SER}$ la energía de Gibbs a la temperatura T relativa a las entalpías de los elementos constituyentes puros en sus estados de referencia a la temperatura convenida. Utilizar sólo estos datos para responder las siguientes preguntas. Suponer comportamiento de gas ideal y disoluciones ideales cuando sea necesario.

	a/(kJ mol^{-1})	b/(kJ K^{-1} mol^{-1})
grafito	34.38	−0.040 54
Si (s)	44.281	−0.066 71
SiO_2 (l)	−757.039	−0.184 56
Si (g)	484.667	−0.208 08
SiO (g)	−41.075	−0.281 23
O_2 (g)	57.858	−0.268 56
SiO_2 (s)	−818.448	−0.152 81
SiC (s)	2.521	−0.098 38
Si (l)	96.980	−0.097 43
SiO_2 (g)	−209.039	−0.342 03
CO (g)	−54.581	−0.263 12
CO_2 (g)	−302.873	−0.320 21

(a) Calcular el punto de fusión normal de la sílice y el silicio. Representar las presiones de vapor de ambos en el intervalo de temperaturas 1500-2500 a la presión de 1 bar.

(b) Dibujar un diagrama de Ellingham para la reducción de la sílice fundida con grafito en el intervalo de temperatura 1500-2500 K a la presión de 1 bar. ¿Qué nos dice el diagrama sobre la evolución del dióxido de carbono durante la fusión?

(c) Determinar la pureza en el equilibrio del silicio obtenido por reducción de sílice con grafito a 2000 K y 1 bar. Suponer que el grafito es soluble en silicio y que SiO_2 y SiC no lo son. Determinar también las presiones parciales de equilibrio de SiO (g) y CO (g). Los equilibrios a considerar incluyen SiO_2 (l) + C(grafito, s) $\rightleftharpoons$ SiO (g) + CO (g), SiO_2 (l) + 2C (grafito, s) $\rightleftharpoons$ Si (l) + 2CO (g) y SiO_2 (l) + 3C (grafito, s) $\rightleftharpoons$ SiC (s) + 2CO (g).

1.14 Curvas pH-concentración del dióxido de carbono

La capacidad de los océanos para disolver carbono es un dato importante a tener en cuenta cuando se modela el ciclo del carbono. Representar α_J frente al pH para disoluciones de dióxido de carbono en el intervalo de pH 0-14, siendo la fracción α_J de la especie J

$$\alpha_J = \frac{[J]}{[\text{carbono total}]} = \frac{[J]}{[CO_2] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]}$$

Suponer que todas las disoluciones son ideales.

(a) ¿Cuál es la especie química mayoritaria en el equilibrio al pH fisiológico de 7.4?

(b) ¿Cuál es la masa máxima de carbono oceánico disuelto como CO_2, H_2CO_3, HCO_3^- y CO_3^{2-} si el océano tiene un pH medio de 8, una temperatura media de 298 K y un volumen de 1.37×10^{18} m^3? La presión parcial del dióxido de carbono atmosférico es 3.3×10^{-4} atm.

1.15 Electroquímica de disoluciones de ácido sulfúrico y plomo

Una celda individual de una batería de plomo-ácido se puede representar según

$$Pb\ (s)|PbSO_4\ (s)|H_2SO_4\ (aq)|PbO_2\ (s)|PbSO_4\ (s)|Pb\ (s)$$

donde la disolución acuosa es de alrededor del 35 % en masa de ácido sulfúrico. La molalidad del ácido sulfúrico, b, está relacionada con la densidad de la disolución, d, a 25°C por la ecuación empírica:

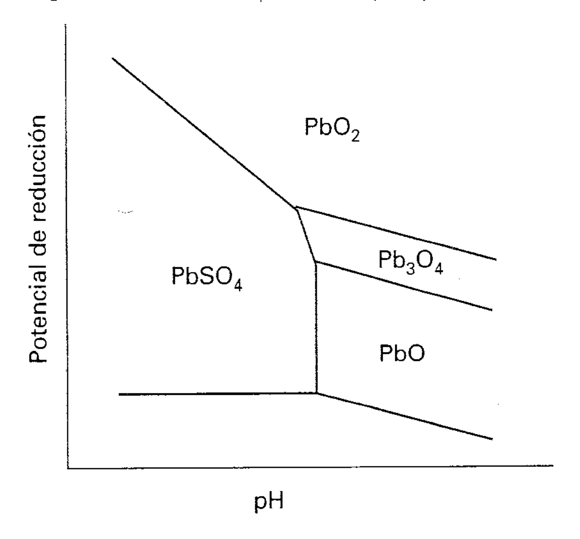
$$b\,(H_2SO_4)/(\text{mol kg}^{-1}) = a\,(d - d_{25})/(\text{g cm}^{-3}) + c\,(d - d_{25})^2/(\text{g cm}^{-3})^2$$

donde d_{25} es la densidad del agua pura a 25°C, a = 14.523 y c = 25.031.

(a) Representar la molalidad, el porcentaje en masa y la concentración molar en función de la densidad en el intervalo 1.0-1.4 g cm^{-3}.

(b) Escribir las ecuaciones igualadas de las semi-reacciones y de la reacción de la celda para la batería de plomo-ácido. Determinar $E^{\ominus}$, $\Delta_r G^{\ominus}$, $\Delta_r S^{\ominus}$ y $\Delta_r H^{\ominus}$ para la reacción de la celda a 25°C. Estimar $E^{\ominus}$(15°C). Calcular el potencial de la celda a 25°C para $Q = 6.0 \times 10^{-5}$.

(c) La siguiente figura muestra un "diagrama de Pourbaix" simplificado de la química redox de los sistemas $PbO_2/PbSO_4/Pb$. Las líneas horizontales e inclinadas del diagrama representan potenciales de equilibrio de semi-reacciones cuando las actividades de todas las especies químicas son la unidad. Las líneas verticales son equilibrios no-redox. Demostrar que las líneas de los potenciales redox a 25°C vienen representadas por la ecuación $E = E^{\ominus} - (0.0592\ \text{V})\nu\text{pH}$, siendo ν el número de iones hidrógeno utilizados en la semi-reacción. Calcular $E(PbO_2/PbSO_4)$ a pH = 5 y 8. ¿Cuánto vale $E(PbSO_4/Pb)$ a cualquier pH?



1.16 Acidez débil del cloruro de 2-aminopiridinio

La siguiente tabla recopila los potenciales a intensidad cero obtenidos para la pila Pd|H_2 (g,1 bar)|BH (aq, b), B (aq, b)|AgCl (s)|Ag. Cada medida se ha realizado a concentraciones equimolales de cloruro de 2-aminopiridinio (BH) y 2-aminopiridina (B). Los datos se dan a 25°C y se ha hallado que $E^{\ominus}$ = 0.22251 V. Utilizar los datos para determinar el pK_a del ácido a 25°C y el coeficiente de actividad iónico medio ($\gamma_\pm$) de BH en función de la molalidad (b) y la fuerza iónica (I). Utilizar la siguiente formulación de la ecuación de Debye-Hückel generalizada para determinar el coeficiente de actividad iónico medio:

$$-\log \gamma_\pm = \frac{AI^{1/2}}{1 + BI^{1/2}} - kb$$

donde A = 0.5091 y B y k son parámetros que dependen de los iones. Representar el coeficiente de actividad iónico medio en el intervalo $0 \le I \le 0.1$, para b = 0.04 mol kg^{-1}.

b/(mol kg^{-1})	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
$E^{\ominus}$ (25°C)/V	0.744 52	0.728 53	0.719 28	0.713 14	0.708 09
b/(mol kg^{-1})	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10
$E^{\ominus}$ (25°C)/V	0.703 80	0.700 59	0.697 90	0.695 71	0.693 38

La siguiente tabla recoge valores del pK_a del BH; introducir en la tabla el valor obtenido del pK_a (25°C). Determinar los coeficientes a_0, a_1 y a_2 para los que la ecuación de regresión p$K_a(T) = a_0 + a_1/(T/\text{K}) + a_2 \ln (T/\text{K})$ da el mejor ajuste por mínimos cuadrados de los datos. Representar $\Delta_r G^{\ominus}(T)$, $\Delta_r H^{\ominus}(T)$ y $\Delta_r S^{\ominus}(T)$ de la reacción de transferencia protónica.

θ/°C	5	10	15	20	25	30	35	40
pK_a	7.177	7.060	6.949	6.841	?	6.640	6.543	6.449

Parte 2 Estructura

11 Teoría cuántica: introducción y principios

12 Teoría cuántica: técnicas y aplicaciones

13 Estructura atómica y espectros atómicos

14 Estructura molecular

15 Simetría molecular

16 Espectroscopia 1: espectros rotacional y vibracional

17 Espectroscopia 2: transiciones electrónicas

18 Espectroscopia 3: resonancia magnética

19 Termodinámica estadística: los conceptos

20 Termodinámica estadística: las herramientas

21 Técnicas de difracción

22 Propiedades eléctricas y magnéticas de las moléculas

23 Macromoléculas y coloides

Microproyectos

En la primera parte hemos examinado las propiedades de la materia desde el punto de vista de la termodinámica. En la segunda parte volvemos al estudio de los átomos y moléculas individuales desde el punto de vista de la mecánica cuántica. Los dos puntos de vista se combinan en el Capítulo 19.

11 Teoría cuántica: introducción y principios

Los orígenes de la mecánica cuántica

11.1 Los fracasos de la física clásica
11.2 Dualidad onda-partícula

La dinámica de sistemas microscópicos

11.3 La ecuación de Schrödinger
11.4 La interpretación de Born de la función de onda

Principios de la mecánica cuántica

11.5 La información en una función de onda
11.6 El principio de incertidumbre

Ideas clave

Lecturas adicionales

Ejercicios

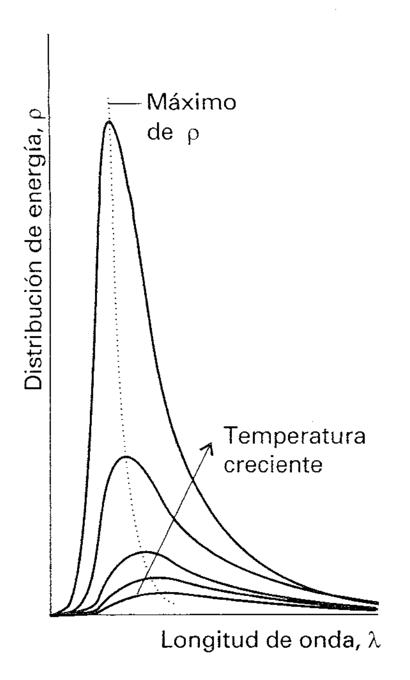
Problemas

Este capítulo introduce algunos de los principios básicos de la mecánica cuántica. Primero, se revisan los resultados experimentales que pusieron en tela de juicio los conceptos de la física clásica. Estos experimentos condujeron a la conclusión de que las partículas no podían tener una energía arbitraria y que los conceptos clásicos de 'partícula' y 'onda' se entremezclaban. El fracaso de la mecánica clásica llevó a la formulación de un nuevo conjunto de conceptos y a la introducción de la mecánica cuántica. En mecánica cuántica, todas las propiedades de un sistema se expresan en términos de una función de onda, que se obtiene como solución de la ecuación de Schrödinger. Veremos cómo se interpretan las funciones de onda. Para finalizar, introduciremos algunas de las técnicas de la mecánica cuántica en términos de operadores y veremos que éstos nos conducen al principio de indeterminación, una de las diferencias más profundas que hay con la mecánica clásica.

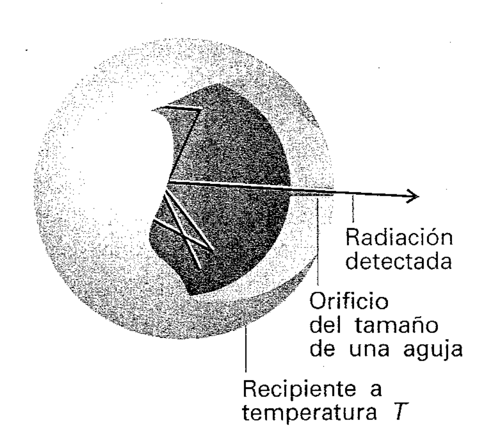
Para entender la estructura de los átomos y moléculas individuales, necesitamos conocer cómo se mueven las partículas subatómicas en respuesta a las fuerzas que les afectan. Históricamente, la idea inicial que se planteó fue que el movimiento de los átomos y de las partículas subatómicas podría estudiarse usando las leyes de la **mecánica clásica** introducidas en el siglo XVII por Isaac Newton, leyes que fueron muy útiles para explicar el movimiento de los objetos comunes y de los planetas. Sin embargo, hacia finales del siglo XIX, evidencias experimentales acumuladas mostraron que la mecánica clásica fracasaba cuando se aplicaba a las partículas muy pequeñas, y tuvo que esperarse hasta la década de 1920 para descubrir los conceptos y ecuaciones capaces de describirlos. En este capítulo describiremos los conceptos de esta nueva mecánica que recibe el nombre de **mecánica cuántica** y que aplicaremos en capítulos posteriores.

Los orígenes de la mecánica cuántica

Los principios básicos de la mecánica clásica se encuentran en forma de repaso en *Información adicional 4*. En resumen, nos muestran que la física clásica (1) predice una trayectoria concreta para las partículas, con posiciones y momentos especificados con precisión en cada instante, y (2) permite que los modos de movimiento traslacional, rotacional y vibracional



11.1 Distribución de energía en una cavidad de un cuerpo negro a diferentes temperaturas. Nótese cómo la densidad de energía aumenta en la región visible al aumentar la temperatura y cómo el pico se desplaza hacia longitudes de onda más cortas. La densidad de energía total (el área bajo la curva) aumenta al aumentar la temperatura (como T^4).



11.2 Una representación experimental de un cuerpo negro es la de un recipiente cerrado con un orificio del tamaño de una aguja. La radiación es reflejada muchas veces dentro del recipiente hasta alcanzar el equilibrio térmico con las paredes a la temperatura *T*. La radiación que se escapa a través del pequeño orificio es característica de la radiación dentro del recipiente.

sean excitados a cualquier energía, simplemente controlando las fuerzas aplicadas. Estas conclusiones están de acuerdo con la experiencia diaria. Sin embargo, esta experiencia no se extiende a los átomos individuales y experimentos muy cuidadosos, como los que describimos en la siguiente sección, muestran que la mecánica clásica fracasa cuando se aplica a la transferencia de cantidades muy pequeñas de energía y a los objetos de masa muy pequeña.

11.1 Los fracasos de la física clásica

En esta sección revisaremos algunas de las evidencias experimentales que no son justificables con los conceptos de la mecánica clásica. En particular, veremos que las observaciones de la radiación del cuerpo negro, las capacidades caloríficas y los espectros atómicos y moleculares indican que los sistemas sólo pueden absorber energía en cantidades discretas.

(a) Radiación del cuerpo negro

Un cuerpo caliente emite radiación electromagnética. Una proporción apreciable de la radiación está en la región visible del espectro a altas temperaturas, y si se aumenta la temperatura se genera una mayor proporción de luz azul de onda corta. Este comportamiento es el que se observa cuando una barra de hierro calentada al rojo se vuelve blanca al calentarla aún más. La dependencia se ilustra en la Fig. 11.1, que muestra cómo la energía emitida varía con la longitud de onda a diferentes temperaturas. Las curvas son las de un emisor ideal llamado **cuerpo negro**, que es un objeto capaz de emitir y absorber todas las frecuencias de la radiación de forma uniforme. Una buena aproximación a un cuerpo negro es un recipiente vacío, mantenido a temperatura constante, con un orificio del tamaño de una aguja, ya que cualquier radiación que salga por el orificio ha sido absorbida y reemitida tantas veces dentro del recipiente que ha alcanzado el equilibrio térmico con las paredes (Fig. 11.2).

La Figura 11.1 muestra que el máximo de la energía emitida se desplaza hacia longitudes de onda más cortas a medida que la temperatura aumenta. Como resultado, la cola de longitudes de onda cortas de la distribución de energía aumenta en la región visible y los colores percibidos se desplazan hacia el azul, como ya se ha mencionado. Un análisis de los datos experimentales condujeron a Wilhelm Wien (en 1893) a formular la **ley del desplazamiento de Wien:**

$$T\lambda_{max} = \tfrac{1}{5}c_2 \qquad c_2 = 1.44 \text{ cm K} \tag{1}$$

donde λ_{max} es la longitud de onda que corresponde al máximo de la distribución a temperatura T. La constante c_2 es la denominada **segunda constante de radiación**. Usando este valor, podemos predecir que $\lambda_{max} \approx 2900$ nm a 1000 K.

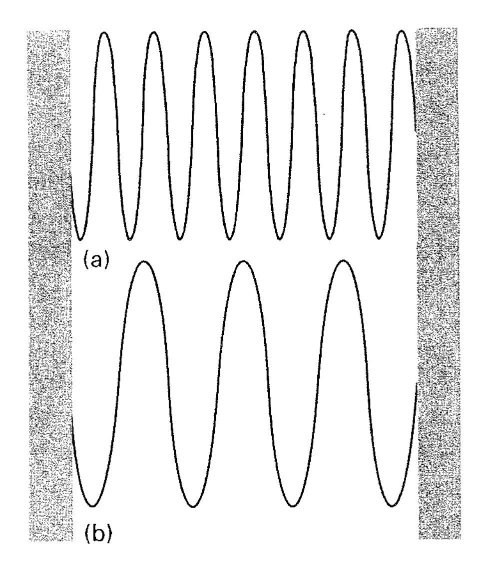
Un segundo resultado relacionado con la radiación del cuerpo negro fue obtenido en 1879 por Josef Stefan, quien introdujo la **densidad total de energía**, $\mathcal{E}$, como la energía total electromagnética en una región dividida por el volumen de la misma ($\mathcal{E} = E/V$). La densidad de energía de un campo electromagnético dentro del recipiente de la Figura 11.2 aumenta si la temperatura aumenta y la **ley de Stefan-Boltzmann** indica explícitamente que

$$\mathcal{E} = aT^4 \tag{2a}$$

El nombre de Ludwig Boltzmann está asociado a esta ley porque él la justificó de forma teórica. Se puede plantear una forma alternativa de la ley en términos de la **excitancia**, M, definida como la potencia[1] emitida por una región de la superficie dividida por su área: la excitancia es una medida de la luminosidad de la emisión. Ya que la excitancia es proporcional a la densidad de energía dentro del recipiente, M también será proporcional a T^4, y podemos escribir

$$M = \sigma T^4 \qquad \sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4} \tag{2b}$$

1 Potencia es la rapidez con que se suministra energía. Sus unidades SI son watts, W: 1 W = 1 J s^{-1}.



11.3 El vacío electromagnético puede ser considerado como capaz de soportar las oscilaciones del campo electromagnético. Cuando un oscilador de alta frecuencia–baja longitud de onda (a) es excitado, esta frecuencia de la radiación está presente. La presencia de radiación de baja frecuencia–longitud de onda larga (b) significa que un oscilador de la frecuencia correspondiente ha sido excitado.

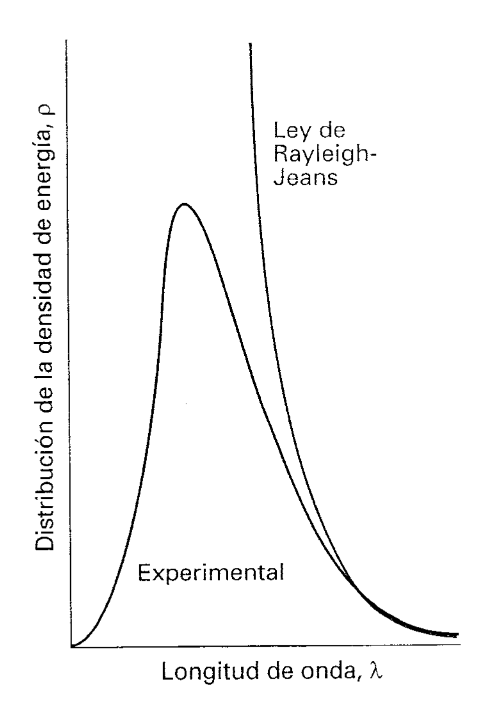
siendo la constante σ la **constante de Stefan-Boltzmann**. La ley de Stefan-Boltzmann implica que 1 cm^2 de la superficie de un cuerpo negro a 1000 K irradia cerca de 6 W cuando se consideran todas las longitudes de onda de la radiación emitida. La explicación de la radiación del cuerpo negro fue un gran desafío para los científicos del siglo XIX, encontrándose que estaba más allá de las posibilidades de la física clásica. El físico Lord Rayleigh la estudió teóricamente desde un punto de vista clásico y pensó en el campo electromagnético como una colección de osciladores de todas las frecuencias posibles. Él consideró la presencia de radiación de frecuencia ν (y por lo tanto de longitud de onda $\lambda = c/\nu$, donde c es la velocidad de la luz) como una señal de que el oscilador electromagnético de esta frecuencia había sido excitado (Fig. 11.3). Rayleigh usó el principio de equipartición (ver *Introducción*) para asignar a cada oscilador una energía media kT. Partiendo de estos datos y con un poco de ayuda por parte de James Jeans, estableció la llamada **ley de Rayleigh-Jeans**:

$$d\mathcal{E} = \rho\, d\lambda \qquad \rho = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} \tag{3}$$

donde ρ es la constante de proporcionalidad entre $d\lambda$ y la densidad de energía en este intervalo de longitudes de onda; k es la constante de Boltzmann ($k = 1.381 \times 10^{-23}$ J K^{-1}).

Desdichadamente (para Rayleigh, Jeans, y los físicos clásicos), aunque la ley de Rayleigh-Jeans se ajusta bastante bien a longitudes de onda largas (bajas frecuencias), da resultados muy erróneos a longitudes de onda cortas (altas frecuencias). Así, si λ decrece, ρ aumenta sin llegar a un máximo (Fig. 11.4) y, por tanto, la ecuación predice que los osciladores de longitud de onda muy corta (correspondiente a la luz ultravioleta, rayos X, e incluso rayos γ) son fuertemente excitados incluso a temperatura ambiente. Este resultado absurdo, que implica que se irradia una gran cantidad de energía en la región de alta frecuencia del espectro electromagnético, se ha venido a llamar la **catástrofe ultravioleta**. Según la física clásica, incluso los objetos fríos tendrían que irradiar en la región visible y ultravioleta: según la física clásica, los objetos deberían resplandecer en la oscuridad, por lo que no debería haber oscuridad.

(b) La distribución de Planck



11.4 La ley de Rayleigh-Jeans (Ec. 3) predice una densidad de energía infinita a longitudes de onda cortas. Esta predicción recibe el nombre de catástrofe ultravioleta.

El físico alemán Max Planck estudió la radiación del cuerpo negro desde un punto de vista termodinámico. En 1900 descubrió que podía explicar las observaciones experimentales proponiendo que *la energía de cada oscilador electromagnético está limitada a valores discretos y no puede variar de forma arbitraria*. Esta propuesta contradice el planteamiento de la física clásica (en la cual está basada el principio de equipartición usado por Rayleigh), según el cual todas las posibles energías están permitidas. La limitación de las energías a un valor discreto recibió el nombre de **cuantización de la energía**. En concreto, Planck encontró que podía explicar la distribución de energía observada si suponía que las energías permitidas de un oscilador electromagnético de frecuencia ν eran múltiplos enteros de $h\nu$:

$$E = nh\nu \qquad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{4}$$

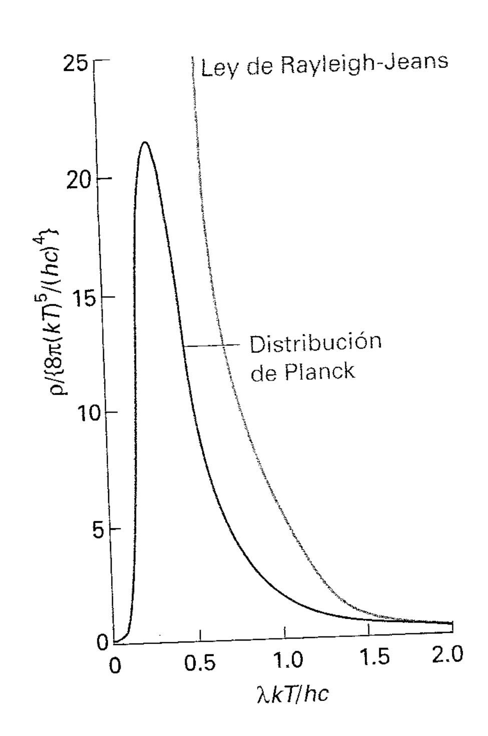
donde h es una constante fundamental conocida ahora como la **constante de Planck**.

Basándose en esta suposición, Planck formuló la llamada **distribución de Planck**:

$$d\mathcal{E} = \rho\, d\lambda \qquad \rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5}\left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}\right) \tag{5}$$

Esta expresión se ajusta muy bien a la curva experimental a todas las longitudes de onda (Fig. 11.5) y h, que en la teoría es un parámetro indeterminado, debe ser obtenido modificando su valor hasta obtener el mejor ajuste posible. El valor corrientemente aceptado para h es $6.626\,08 \times 10^{-34}$ J s.

La distribución de Planck se parece a la ley de Rayleigh-Jeans (Ec. 3) excepto en todos los factores exponenciales, que son importantes, del denominador. Para longitudes de onda cortas, $hc/\lambda kT$ es grande y $e^{hc/\lambda kT} \to \infty$ más rápido que $\lambda^5 \to 0$; por lo tanto $\rho \to 0$ cuando $\lambda \to 0$ o $\nu \to \infty$. En consecuencia, la densidad de energía se aproxima a cero a frecuencias



11.5 La distribución de Planck (Ec. 5) reproduce muy bien la distribución de la radiación determinada experimentalmente. La hipótesis de cuantización de Planck anula la contribución de los osciladores de alta frecuencia-baja longitud de onda. La distribución coincide con la distribución de Rayleigh-Jeans a longitudes de onda largas.

elevadas, en concordancia con la observación. Para longitudes de onda largas, $hc/\lambda kT \ll 1$, y el denominador de la distribución de Planck puede ser reemplazado por

$$e^{hc/\lambda kT} - 1 = \left(1 + \frac{hc}{\lambda kT} + \cdots\right) - 1 \approx \frac{hc}{\lambda kT}$$

Cuando esta aproximación se sustituye en la Ec. 5, hallamos que la distribución de Planck se reduce a la ley de Rayleigh-Jeans.

La distribución de Planck justifica también las leyes de Stefan-Boltzmann y de Wien. La primera se obtiene integrando la densidad de energía para todas las longitudes desde $\lambda = 0$ hasta $\lambda = \infty$, dando

$$\mathcal{E} = \int_0^\infty \rho\, d\lambda = aT^4 \qquad a = \frac{4\sigma}{c}, \qquad \sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2h^3} \tag{6}$$

Sustituyendo los valores de las constantes fundamentales, se obtiene $\sigma = 56.704$ nW m^{-2} K^{-4}, en concordancia con el valor experimental. La ley de Wien se obtiene buscando la longitud de onda para la cual $d\rho/d\lambda = 0$, que es la condición del máximo de la distribución. Si derivamos e igualamos a cero, haciendo la aproximación de que la longitud de onda es suficientemente corta de manera que $hc/\lambda \gg kT$, obtenemos

$$T\lambda = \frac{hc}{5k} \tag{7}$$

Este resultado nos lleva a identificar la segunda constante de radiación como $c_2 = hc/k$ = 1.439 cm K, que concuerda apreciablemente bien con el valor experimental.

Es bastante fácil ver por qué la aproximación de Rayleigh no era adecuada y en cambio sí lo es la hipótesis de Planck. El movimiento térmico de los átomos en las paredes del cuerpo negro excita los osciladores del campo electromagnético. Según la mecánica clásica, todos los osciladores se reparten por igual la energía proporcionada por las paredes, por lo que serán excitadas incluso las frecuencias más elevadas. La excitación de los osciladores de frecuencia muy alta conduce a la catástrofe ultravioleta. Sin embargo, según la hipótesis de Planck, los osciladores son excitados sólo si pueden adquirir una energía de al menos $h\nu$. Esta energía es demasiado grande para que las paredes la suministren en el caso de los osciladores de frecuencia muy alta, por lo que permanecen sin excitar. El efecto de la cuantización ha sido reducir la contribución de los osciladores de frecuencia alta, ya que éstos no pueden ser excitados de forma significativa a partir de la energía disponible.

(c) *Capacidades caloríficas*

A principios del siglo XIX, los científicos franceses Pierre-Louis Dulong y Alexis-Thérèse Petit determinaron la capacidad calorífica de un cierto número de sólidos monoatómicos.[2] Basándose en algunas evidencias experimentales, en cierta manera limitadas, propusieron que todos los sólidos monoatómicos tenían la misma capacidad calorífica molar, cercana a 25 J K^{-1} mol^{-1} (en unidades SI).

La ley de Dulong y Petit es fácil de justificar en términos de la física clásica. Si la física clásica fuera aplicable, podríamos usar el principio de equipartición para calcular la capacidad calorífica de un sólido. Según este principio, la energía media de un átomo, que oscila alrededor de su posición media, en un sólido es kT para cada una de las direcciones del desplazamiento. Como cada átomo puede oscilar en tres dimensiones, la energía promedio de cada átomo es $3kT$; para N átomos la energía total es $3NkT$. La contribución de este movimiento a la energía interna molar es por lo tanto

$$U_m = 3N_A kT = 3RT$$

2 Como se explica en la Sección 2.4b, la capacidad calorífica a volumen constante, C_V, se define como $C_V = (\partial U/\partial T)_V$. Una capacidad calorífica pequeña indica que se produce un gran aumento de temperatura a partir de una transferencia de energía dada.

ya que $N_A k = R$, la constante de los gases. Entonces, la capacidad calorífica a volumen constante (Ec. 2.19) debe ser

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V = 3R \tag{8}$$

Este resultado, con $3R = 24.9$ J K^{-1} mol^{-1}, está en sorprendente acuerdo con el valor de Dulong y Petit.

Se observaron desviaciones apreciables de la ley de Dulong y Petit cuando los avances tecnológicos hicieron posible medir las capacidades caloríficas a bajas temperaturas. Se halló que a bajas temperaturas la capacidad calorífica de todos los metales era menor que $3R$ y que los valores se aproximaban a cero cuando $T \rightarrow 0$. Para explicar estas observaciones, Einstein (en 1905) supuso que cada átomo oscilaba alrededor de su posición de equilibrio con una frecuencia simple ν. Entonces, utilizó la hipótesis de Planck para afirmar que la energía de la oscilación está confinada a valores discretos, y concretamente a $nh\nu$, donde n es un valor entero. Einstein calculó primero la contribución de las oscilaciones de los átomos a la energía molar total del metal (por el método descrito en la Sección 20.4) y obtuvo

$$U_m = \frac{3N_A h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

en lugar de la expresión clásica $3RT$. Luego halló la capacidad calorífica diferenciando U_m con respecto a T. La expresión resultante se conoce como la **fórmula de Einstein:**

$$C_{V,m} = 3Rf^2 \qquad f = \frac{\theta_E}{T}\left(\frac{e^{\theta_E/2T}}{e^{\theta_E/T} - 1}\right) \tag{9}$$

donde la **temperatura de Einstein**, $\theta_E = h\nu/k$, es una manera de expresar la frecuencia de la oscilación de los átomos como una temperatura: una frecuencia alta corresponde a una temperatura de Einstein alta.

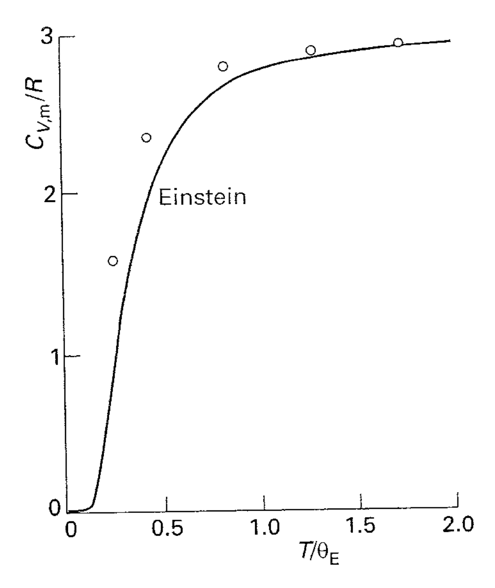
A temperaturas altas (cuando $T \gg \theta_E$) las exponenciales en f se pueden expandir como $1 + \theta_E / T + \cdots$ ignorando los términos de orden superior. El resultado es

$$f = \frac{\theta_E}{T}\left\{\frac{1 + \theta_E / 2T + \cdots}{(1 + \theta_E / T + \cdots) - 1}\right\} \approx 1 \tag{10a}$$

En consecuencia, el resultado clásico ($C_{V,m} = 3R$) se obtiene a temperaturas altas. A bajas temperaturas, cuando $T \ll \theta_E$,

$$f \approx \frac{\theta_E}{T}\left(\frac{e^{\theta_E/2T}}{e^{\theta_E/T}}\right) = \frac{\theta_E}{T} e^{-\theta_E/2T} \tag{10b}$$

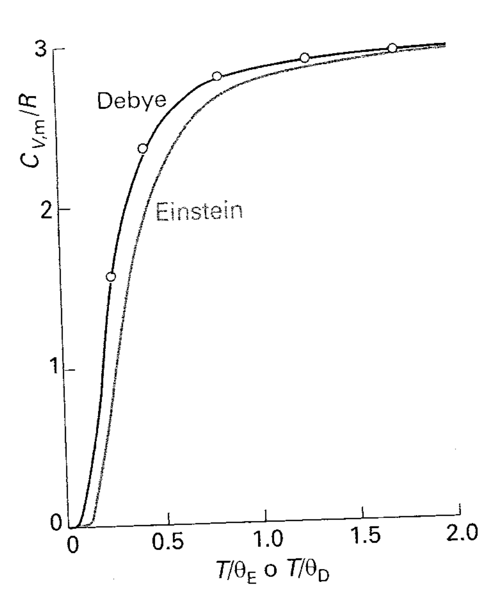
La función exponencial es muy decreciente y tiende a cero mucho más rápido que $1/T$ tiende a infinito; así $f \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$, y por tanto la capacidad calorífica también se aproxima a cero. La fórmula de Einstein explica la disminución de la capacidad calorífica a bajas temperaturas. La razón física de este hecho es que a bajas temperaturas solamente unos pocos osciladores poseen suficiente energía para oscilar significativamente. A temperaturas más elevadas, hay suficiente energía para que todos los osciladores se activen: los $3N$ osciladores contribuyen, y la capacidad calorífica se aproxima a su valor clásico.



11.6 Capacidad calorífica molar experimental a bajas temperaturas y su dependencia con la temperatura predicha por la teoría de Einstein. Esta ecuación (Ec. 9) reproduce la dependencia experimental bastante bien, pero da valores más bajos en todas las condiciones.

La dependencia con la temperatura de la capacidad calorífica predicha por la fórmula de Einstein está dibujada en la Fig. 11.6. La forma general de la curva es satisfactoria, pero la concordancia numérica es, sin duda, bastante pobre. La pobreza del ajuste surge de la suposición de Einstein de que todos los átomos oscilan con la misma frecuencia, cuando se sabe que oscilan dentro de un intervalo de frecuencias desde cero hasta un valor máximo, ν_D. Esta complicación se tiene en cuenta promediando sobre todas las frecuencias presentes, siendo el resultado final la **fórmula de Debye:**

$$C_{V,m} = 3Rf \qquad f = 3\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \tag{11}$$



11.7 La modificación de Debye del cálculo de Einstein (Ec. 11) da una concordancia excelente con los valores experimentales. Para el cobre, $T/\theta_D = 2$ corresponde a un valor cercano a 670 K.

donde $\theta_D = h\nu_D/k$ es la **temperatura de Debye**. La integral en la Ec. 11 se tiene que calcular numéricamente, pero resulta sencillo utilizando *software* matemático. Los detalles de esta modificación que, como muestra la Figura 11.7, conlleva una mejora en la concordancia con los resultados experimentales, no deben distraernos de la principal conclusión de este desarrollo que es la necesidad de introducir la cuantización para poder justificar las propiedades térmicas de los sólidos.

(d) Espectros atómicos y moleculares

La evidencia más convincente de la cuantización de la energía proviene de la observación de las frecuencias de la radiación absorbida y emitida por átomos y moléculas.

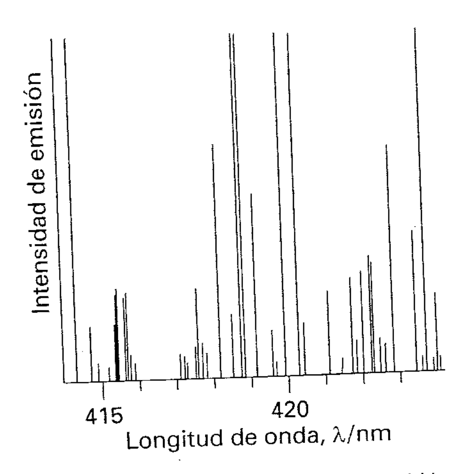
En la Figura 11.8 se muestra un espectro atómico típico y en la Figura 11.9 se muestra un espectro molecular típico. La característica más evidente de ambos es que la radiación es emitida o absorbida en unas series de frecuencias discretas. Esta observación puede ser interpretada si las energías de los átomos y de las moléculas también están confinadas a valores discretos, lo que implica que la energía solamente puede ser emitida o absorbida en cantidades discretas (Fig. 11.10). Entonces, si la energía de un átomo disminuye en ΔE, la energía es llevada como radiación de frecuencia $\nu = \Delta E/h$, y aparece una línea en el espectro.

11.2 Dualidad onda-partícula

Hasta aquí hemos establecido que las energías de la radiación del campo electromagnético y de los átomos oscilantes están cuantizadas. En esta sección veremos la evidencia experimental que conduce a la revisión de otros dos conceptos básicos concernientes a la naturaleza del mundo. Un experimento muestra que la radiación electromagnética –que la física clásica trata en términos ondulatorios– en realidad también exhibe las características de las partículas. Otro experimento muestra que los electrones –que la fisica clásica trata como partículas– también muestran características ondulatorias.

(a) El carácter de partícula de la radiación electromagnética

La observación de que la radiación electromagnética de frecuencia ν sólo puede poseer las energías 0, $h\nu$, $2h\nu$, . . . sugiere que ésta puede ser pensada como si tuviera 0, 1, 2, . . . partículas, teniendo cada una de ellas la energía $h\nu$. Entonces, si una de estas partículas está presente, la energía es $h\nu$, si son dos las presentes la energía es $2h\nu$ y, así sucesivamente. Estas partículas de radiación electromagnética se denominan **fotones**. La observación de los espectros discretos de átomos y moléculas puede ser interpretada sobre la base de que un átomo o molécula genera un fotón de energía $h\nu$ cuando emite una energía de magnitud ΔE, con $\Delta E = h\nu$.

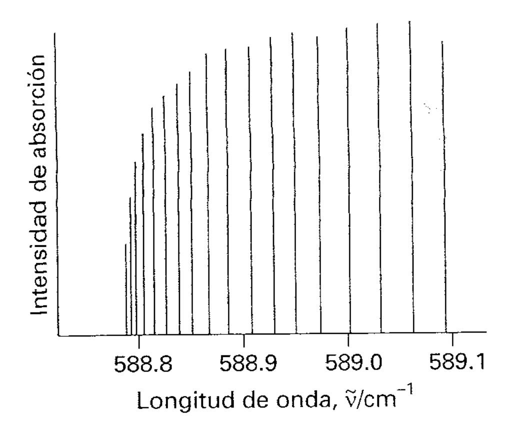


11.8 Una región del espectro de radiación emitida por átomos de hierro excitados consiste en radiación en series de longitudes de onda (o frecuencias) discretas.

Ejemplo 11.1 Cálculo del número de fotones

Calcular el número de fotones emitidos por una bombilla amarilla de 100 W en 1.0 s. Tomar la longitud de onda de la luz amarilla como 560 nm y suponer el 100 % de eficiencia.

Método Cada fotón tiene una energía $h\nu$, por lo que el número total de fotones necesarios para producir una energía E es $E/h\nu$. Para poder utilizar esta ecuación, necesitamos conocer la frecuencia de la radiación (de $\nu = c/\lambda$) y la energía total emitida por la bombilla. La última cantidad viene dada por el producto de la potencia (P, en watts) y del tiempo ($E = Pt$). En general, para evitar el redondeo y otros errores numéricos, es mucho mejor resolver primero los cálculos algebraicos, y luego sustituir los valores numéricos en una única fórmula final.



11.9 Cuando una molécula cambia su estado, lo hace por absorción de la radiación a frecuencias definidas. Esto sugiere que sólo posee energías discretas, no una energía arbitraria. El espectro de la figura es parte del debido a las vibraciones y rotaciones de las moléculas de óxido de dinitrógeno (N_2O).

Respuesta El número de fotones es

$$N = \frac{E}{h\nu} = \frac{Pt}{h(c/\lambda)} = \frac{\lambda Pt}{hc}$$

La sustitución de los datos da

$$N = \frac{(5.60 \times 10^{-7}\ \text{m}) \times (100\ \text{J s}^{-1}) \times (1.0\ \text{s})}{(6.626 \times 10^{-34}\ \text{J s}) \times (2.998 \times 10^{8}\ \text{m s}^{-1})} = 2.8 \times 10^{20}$$

Comentario Observar que llevaría cerca de 40 min producir 1 mol de estos fotones.

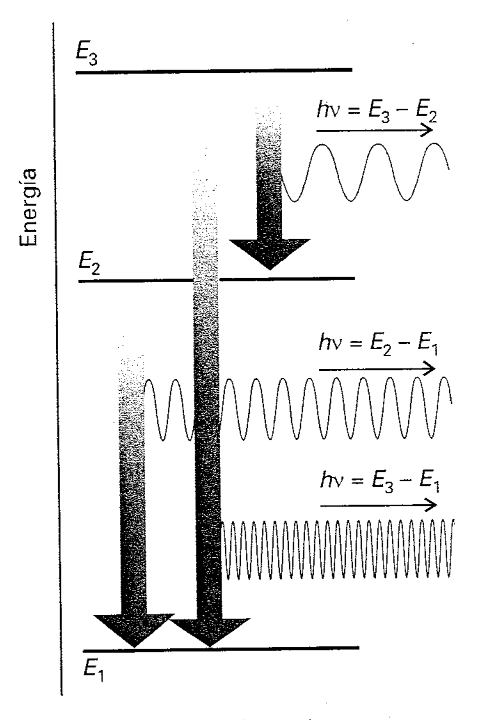
Autoevaluación 11.1 ¿Cuántos fotones emite un telémetro infrarrojo monocromático (de una sola frecuencia) de potencia 1 mW y longitud de onda 1000 nm en 0.1 s?

[5×10^{14}]

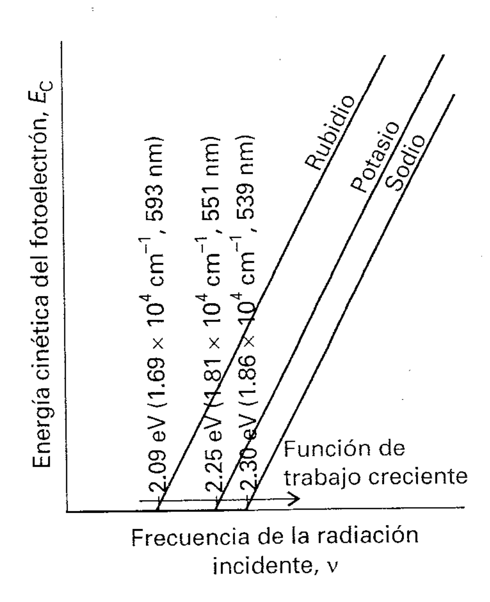
Se obtuvieron nuevas evidencias del carácter de partícula de la radiación en la medida de las energías de los electrones producidos en el **efecto fotoeléctrico**. Este efecto consiste en la emisión de electrones de metales cuando están expuestos a radiación ultravioleta. Las características experimentales del efecto fotoeléctrico son las siguientes:

1. No se emiten electrones, independientemente de la intensidad de la radiación, a menos que la frecuencia de la radiación exceda un valor umbral característico del metal.
2. La energía cinética de los electrones emitidos aumenta linealmente con la frecuencia de la radiación incidente pero es independiente de la intensidad de la radiación.
3. Incluso a bajas intensidades de radiación, los electrones son emitidos inmediatamente si la frecuencia está por encima del valor umbral.

La Figura 11.11 presenta los datos experimentales sobre los que se basa la segunda característica.



11.10 Las líneas espectrales pueden ser explicadas si suponemos que una molécula emite un fotón cuando cambia entre niveles de energía discretos. Nótese que la radiación de alta frecuencia es emitida cuando el cambio de energía es elevado.



11.11 En el efecto fotoeléctrico, no se emiten electrones cuando la radiación incidente tiene una frecuencia por debajo de un valor característico del metal, por encima del cual la energía cinética de los fotoelectrones varía linealmente con la frecuencia de la radiación incidente.

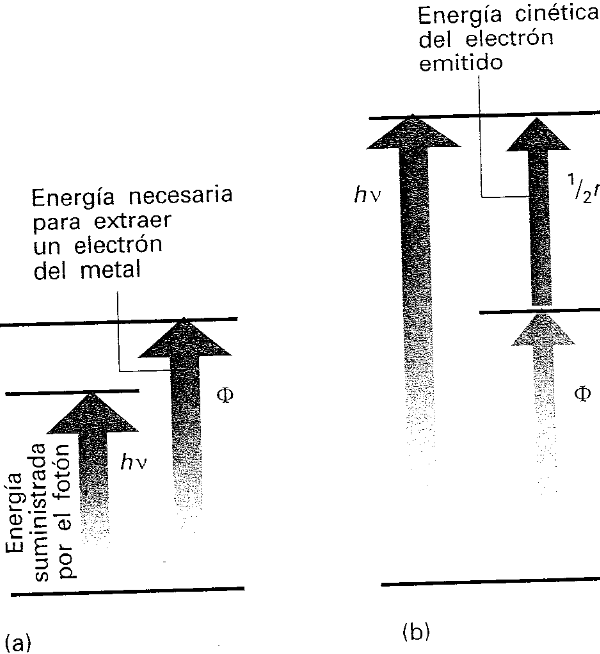
Estas observaciones sugieren que el efecto fotoeléctrico depende de la emisión de un electrón implicado en una colisión con una partícula incidente que lleva suficiente energía como para expulsar el electrón del metal. Si suponemos que la partícula incidente es un fotón de energia $h\nu$, donde ν es la frecuencia de la radiación, la conservación de la energía requiere que la energía cinética del electrón emitido satisfaga

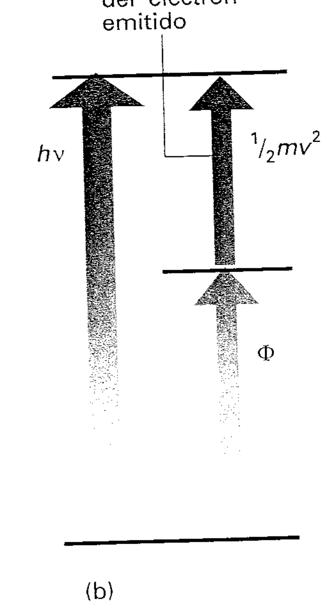
$$\tfrac{1}{2} m_e v^2 = h\nu - \Phi \qquad (12)$$

En esta expresión Φ es una característica del metal llamada **función de trabajo**, que es la energía requerida para llevar un electrón del metal al infinito (Fig. 11.12). La fotoemisión no puede ocurrir si $h\nu < \Phi$ ya que el fotón no lleva suficiente energía: esta conclusión justifica la observación (1). La Ec. 12 predice que la energía cinética de un electrón emitido debería aumentar linealmente con la frecuencia, en concordancia con la observación (2). Cuando un fotón choca con un electrón, le da toda su energía, por lo que deberíamos esperar que los electrones aparecieran al iniciarse las colisiones, siempre y cuando los fotones tuvieran suficiente energía: esta conclusión está en concordancia con la observación (3).

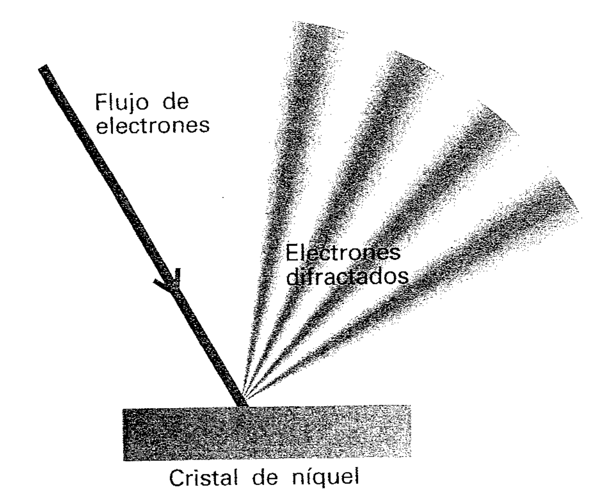
(b) El carácter ondulatorio de las partículas

Aunque la idea de que la luz estaba constituida por partículas había sido planteada con anterioridad a la ampliamente verificada teoría ondulatoria de la luz, se había descartado. Por el contrario, ningún científico relevante tuvo en cuenta que la materia pudiera tener carácter ondulatorio. No obstante, experimentos realizados en 1925 llevaron a la comunidad científica a aceptar esa posibilidad. El experimento crucial fue realizado por los físicos norteamericanos Clinton Davisson y Lester Germer, quienes detectaron la difracción de electrones por un cristal (Fig. 11.13). La difracción es una propiedad característica de las ondas que se produce cuando hay interferencias entre sus picos y sus depresiones. Dependiendo de si la interferencia es constructiva o destructiva, el resultado es una región de aumento o disminución de la intensidad. El éxito de Davisson y Germer fue un accidente con suerte, porque una subida fortuita de la temperatura provocó el temple de su muestra policristalina, de forma que los planos ordenados de los átomos actuaron como una reja de difracción. En la misma época, G.P. Thomson, trabajando en Escocia, mostró que un haz de electrones era difractado cuando pasaba a través de una lámina delgada de oro.





11.12 El efecto fotoeléctrico puede ser explicado si se supone que la radiación incidente está compuesta de fotones que tienen una energía proporcional a la frecuencia de la radiación. (a) La energía de un fotón es insuficiente para expulsar a un electrón fuera del metal. (b) La energía de un fotón es más que suficiente para emitir un electrón y el exceso de energía se lo lleva el fotoelectrón (el electrón emitido) en forma de energía cinética.



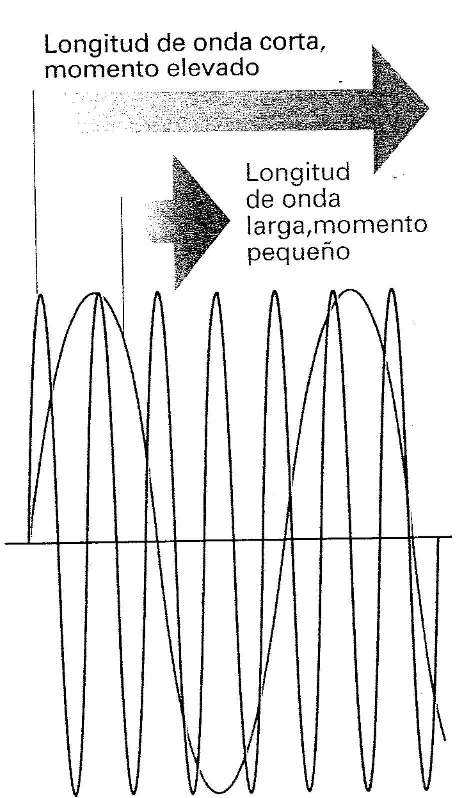
11.13 El experimento de Davisson-Germer. La difusión de un haz de electrones a través de un cristal de níquel muestra una variación de intensidades característica de un experimento de difracción en que las ondas interfieren constructivamente y destructivamente en direcciones diferentes.

El experimento de Davisson-Germer, que desde entonces ha sido repetido con otras partículas (incluyendo hidrógeno molecular), muestra claramente que las partículas tienen propiedades ondulatorias. Hemos visto que la radiación electromagnética también tiene propiedades corpusculares. Este resultado nos lleva al núcleo de la física moderna. Cuando se trabaja a escala atómica, los conceptos clásicos de partícula y onda se entremezclan, de modo que las partículas tienen las características de las ondas, y las ondas las características de las partículas.

Un primer avance hacia la coordinación de estas propiedades fue realizado ya por el físico frâncés Louis de Broglie cuando, en 1924, sugirió que cualquier partícula, no solamente los fotones, que se desplazara con un momento lineal p debería tener (en algún sentido) una longitud de onda dada por la **relación de de Broglie**:

$$\lambda = \frac{h}{p} \tag{13}$$

Es decir, una partícula con un momento lineal elevado tiene una longitud de onda corta (Fig. 11.14). Los cuerpos macroscópicos presentan unos momentos elevados (incluso cuando se mueven lentamente) de manera que sus longitudes de onda son indetectablemente pequeñas y las propiedades ondulatorias no pueden ser observadas.



11.14 Una ilustración de la relación de de Broglie entre el momento y la longitud de onda. La onda está asociada con una partícula (en pocas palabras, esta onda será vista como la función de onda asociada a la partícula). Una partícula con un momento grande tiene una función de onda con una longitud de onda corta, y viceversa.

Ejemplo 11.2 Estimación de la longitud de onda de de Broglie

Estimar la longitud de onda de los electrones que han sido acelerados desde el reposo a través de una diferencia de potencial de 40 kV.

Método Para usar la relación de de Broglie, necesitamos conocer el momento lineal, p, de los electrones. Para calcular el momento lineal, vemos que la energía adquirida por un electrón acelerado a través de una diferencia de potencial ϑ es $e\vartheta$, donde e es la magnitud de su carga. Al final de su período de aceleración, toda la energía adquirida lo es en forma de energía cinética, $p^2/2m_e$, por lo que podemos determinar p igualando $p^2/2m_e$ a $e\vartheta$. Como antes, realizar todos los cálculos de forma algebraica antes de sustituir los datos.

Respuesta De la expresión

$$\frac{p^2}{2m_e} = e\vartheta$$

se aísla p, dando

$$p = (2m_e e\vartheta)^{1/2}$$

Entonces, a partir de la relación de de Broglie,

$$\lambda = \frac{h}{(2m_e e\vartheta)^{1/2}}$$

la sustitución de los datos y de las constantes fundamentales (de la parte interior de la cubierta anterior) da

$$\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34}\ \text{J s}}{\{2 \times (9.109 \times 10^{-31}\ \text{kg}) \times (1.609 \times 10^{-19}\ \text{C}) \times (4.0 \times 10^{4}\ \text{V})\}^{1/2}} = 6.1 \times 10^{-12}\ \text{m}$$

Comentario Una longitud de onda de 6.1 pm es más corta que las longitudes de onda típicas observadas en moléculas (cerca de 100 pm). Los electrones acelerados de esta forma se utilizan en la técnica de difracción de electrones (Sección 21.10) para la determinación de la estructura molecular.

Autoevaluación 11.2 Calcular la longitud de onda de un neutrón con energía cinética traslacional igual a kT a 300 K.

[178 pm]

Ahora podemos concluir que no solamente la radiación electromagnética tiene el carácter clásico asociado a las partículas, sino que los electrones (y las demás partículas) tienen las características clásicas asociadas a las ondas. Este carácter conjunto de partícula y onda de la materia y de la radiación se llama **dualidad onda-partícula**. Esta dualidad hace temblar las bases de la física clásica, que trata a las partículas y las ondas como entidades enteramente separadas. También hemos visto que las energías de la radiación electromagnética y de la materia no pueden variar continuamente, y que para objetos pequeños la discretización de la energía es altamente significativa. En contraste, en la mecánica clásica las energías pueden variar de forma continua. Este fracaso total de la física clásica para los objetos pequeños llevó a considerar que sus conceptos básicos eran falsos. En su lugar tuvo que plantearse una nueva mecánica.

La dinámica de los sistemas microscópicos

La mecánica cuántica reconoce la dualidad onda-partícula de la materia suponiendo que, más que desplazarse a lo largo de un camino definido, una partícula se distribuye a través del espacio como una onda. Esta consideración, que parece misteriosa en este punto, será interpretada de forma completa en breve. La onda que en mecánica cuántica reemplaza al concepto clásico de trayectoria se denomina **función de onda**, ψ (psi).

11.3 La ecuación de Schrödinger

En 1926, el físico austríaco Erwin Schrödinger propuso una ecuación para hallar la función de onda para cualquier sistema. La **ecuación de Schrödinger** independiente del tiempo para una partícula de masa m que se mueva en una dimensión con energía E es

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi \qquad (14)$$

El factor $V(x)$ es la energía potencial de la partícula en el punto x; $\hbar$ (que se lee h-barra) es una modificación conveniente de la constante de Planck:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.054\ 57 \times 10^{-34}\ \text{J s} \qquad (15)$$

En la Tabla 11.1 se presentan varias formas de expresar la ecuación de Schrödinger, incorporando la dependencia temporal de la función de onda y extendiéndola a más dimensiones. En el Capítulo 12 resolveremos la ecuación para un número importante de casos; en este capítulo sólo nos centraremos en su significado, la interpretación de sus soluciones y en analizar cómo implica que la energía está cuantizada.

Tabla 11.1 La ecuación de Schrödinger

Para sistemas unidimensionales:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+V(x)\psi=E\psi$$

donde $V(x)$ es la energía potencial de la partícula y E es la energía total. Para sistemas tridimensionales

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi+V\psi=E\psi$$

donde V puede depender de la posición y ∇^2 ("nabla cuadrado") es

$$\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

En sistemas con simetría esférica:

$$\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\Lambda^2$$

donde

$$\Lambda^2=\frac{1}{\text{sen}^2\,\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}+\frac{1}{\text{sen}\,\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\text{sen}\,\theta\frac{\partial}{\partial\theta}$$

En el caso general la ecuación de Schrödinger se escribe

$$H\psi=E\psi$$

donde H es el operador hamiltoniano del sistema:

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V$$

Para la evolución temporal de un sistema, es necesario resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$H\Psi=\text{i}\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

Justificación 11.1

Aunque la ecuación de Schrödinger debería ser considerada como un postulado, parecido a las leyes del movimiento de Newton, puede considerarse plausible si nos fijamos que conduce a la relación de de Broglie para una partícula moviéndose libremente. Primero, la Ec. 14 se puede reagrupar como

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}=-\frac{2m}{\hbar^2}\{E-V(x)\}\psi$$

Si el potencial tiene un valor constante V, una solución de esta ecuación es

$$\psi=e^{ikx}=\cos kx+\text{i}\,\text{sen}\,kx\qquad k=\left\{\frac{2m(E-V)}{\hbar^2}\right\}^{1/2}$$

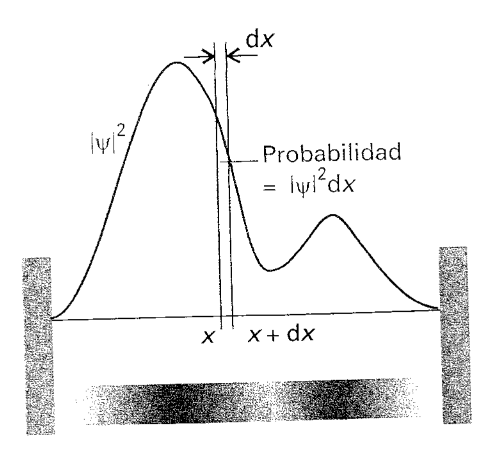
Para este resultado, hemos usado la relación matemática $e^{ix}=\cos x+\text{i}\,\text{sen}\,x$, donde $\text{i}=(-1)^{1/2}$. Ahora reconocemos que $\cos kx$ (o $\text{sen}\,kx$) es una onda de longitud de onda $\lambda=2\pi/k$, como puede considerarse comparando $\cos kx$ con la forma estándar de una onda armónica, $\cos(2\pi x/\lambda)$. La cantidad $E-V$ es igual a la energía cinética de la partícula, E_C, de manera que $k=(2mE_C/\hbar^2)^{1/2}$, que implica que $E_C=k^2\hbar^2/2m$, de lo que resulta que

$$p=k\hbar$$

Por lo tanto, el momento lineal está relacionado con la longitud de onda de la función de onda por

$$p=\frac{2\pi}{\lambda}\times\frac{h}{2\pi}=\frac{h}{\lambda}$$

que es la relación de de Broglie.



11.15 La función de onda ψ es una amplitud de probabilidad en el sentido de que su módulo cuadrado ($\psi^*\psi$ o $|\psi|^2$) es una densidad de probabilidad. La probabilidad de encontrar una partícula en la región dx localizada en x es proporcional a $|\psi|^2$ dx.

11.4 La interpretación de Born de la función de onda

Es un principio fundamental de la mecánica cuántica que la *función de onda contiene toda la información dinámica acerca del sistema que describe*. Aquí nos centraremos en la información que lleva acerca de la posición de la partícula.

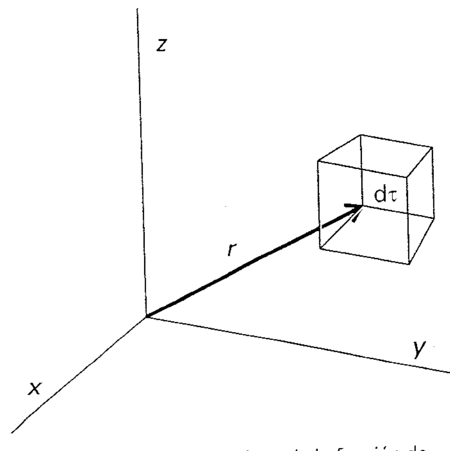
La interpretación de la función de onda en términos de la localización de la partícula está basada en una suposición realizada por Max Born. Él hizo uso de una analogía con la teoría ondulatoria de la luz, en la cual el cuadrado de la amplitud de una onda electromagnética en una región se interpreta como su intensidad y por lo tanto (en términos cuánticos) como una medida de la probabilidad de encontrar un fotón en la región. La **interpretación de Born** de la función de onda se centra en el cuadrado de la función de onda (o en el módulo cuadrado, $|\psi|^2 = \psi^*\psi$, si ψ es compleja).[3] Establece que el valor de $|\psi|^2$ en un punto es proporcional a la probabilidad de encontrar la partícula en este punto. Específicamente, para un sistema unidimensional (Fig. 11.15):

> **Si la función de onda de una partícula tiene el valor ψ en algún punto x, la probabilidad de encontrar la partícula entre x y x + dx es proporcional a $|\psi|^2$ dx.**

Así, $|\psi|^2$ es la **densidad de probabilidad**, y para obtener la probabilidad debe ser multiplicada por la longitud de la región infinitesimal dx. La función de onda ψ se llama la **amplitud de probabilidad**. Para una partícula libre que se mueve en tres dimensiones (por ejemplo, un electrón cerca del núcleo en un átomo), la función de onda depende del punto r con coordenadas (x, y, z) y la interpretación de $\psi(r)$ es como sigue (Fig. 11.16):

> **Si la función de onda de una partícula tiene el valor ψ en algún punto r, la probabilidad de encontrar la partícula en un volumen infinitesimal dτ = dx dy dz en este punto es proporcional a $|\psi|^2$ dτ.**

La interpretación de Born elimina sin ningún problema el significado de un valor negativo (y, en general, complejo) de ψ ya que $|\psi|^2$ es real y nunca puede ser negativa. No hay un significado *directo* del valor negativo (o complejo) de la función de onda: solamente su módulo cuadrado, una cantidad positiva, tiene un significado físico directo, y ambas regiones positiva y negativa de la función de onda pueden corresponder a una probabilidad alta de encontrar una partícula en una región (Fig. 11.17). Sin embargo, más adelante veremos que la presencia de regiones positivas o negativas de la función de onda tiene un gran significado *indirecto*, ya que origina la posibilidad de interferencias constructivas y destructivas entre diferentes funciones de onda.



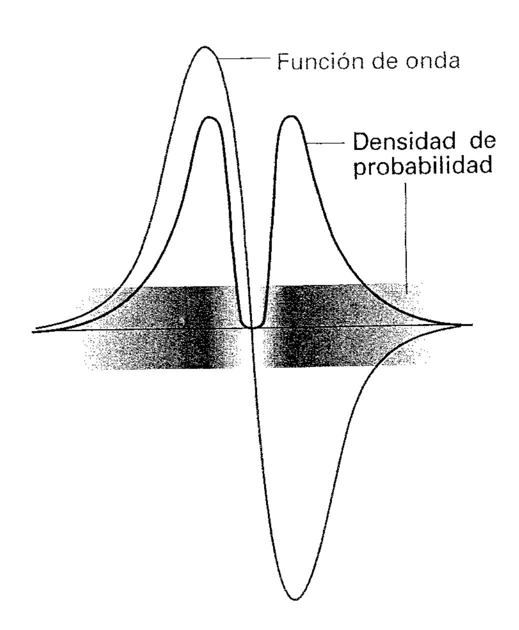
11.16 La interpretación de Born de la función de onda en un espacio tridimensional implica que la probabilidad de encontrar la partícula en el elemento de volumen dτ = dx dy dz en alguna posición r es proporcional al producto de dτ con el valor de $|\psi|^2$ en dicha posición.

Ejemplo 11.3 Interpretación de la función de onda

Veremos en el Capítulo 12 que la función de onda de un electrón de un átomo de hidrógeno en su estado de menor energía es proporcional a e^{-r/a_0}, siendo a_0 una constante y r la distancia al núcleo. (Nótese que la función de onda solamente depende de esta distancia, y no de la posición angular relativa al núcleo.) Calcular las probabilidades relativas de encontrar al electrón dentro de una región de volumen 1.0 pm³, que incluso es pequeña en la escala atómica, localizado (a) en el núcleo, (b) a distancia a_0 del núcleo.

Método La región de interés es demasiado pequeña en la escala atómica, de manera que podemos ignorar la variación de ψ en su interior y escribir la probabilidad, P, de forma proporcional a la densidad de probabilidad (ψ^2; nótese que ψ es real) evaluada en el punto de interés y multiplicada por el volumen de interés, δV. Esto es, $P \propto \psi^2\,\delta V$.

3 Para formar el complejo conjugado, ψ^*, de una función compleja, reemplazar i donde aparezca por −i. Por ejemplo, el complejo conjugado de e^{ikx} es e^{-ikx}. Si la función es real $|\psi|^2 = \psi^2$.



11.17 El signo de la función de onda no tiene un significado físico directo: las regiones positiva y negativa de esta función de onda corresponden a la misma distribución de probabilidad (dada por el módulo al cuadrado de ψ y representada por la densidad del sombreado).

Respuesta En ambos casos $\delta V = 1.0\ \text{pm}^3$. (a) En el núcleo, $r = 0$, por lo que

$$P \propto e^0 \times (1.0\ \text{pm}^3) = (1.0) \times (1.0\ \text{pm}^3)$$

(b) A la distancia $r = a_0$ en cualquier dirección

$$P \propto e^{-2} \times (1.0\ \text{pm}^3) = (1.0) \times (1.0\ \text{pm}^3)$$

Por lo tanto, la razón de probabilidades es 1.0 / 0.14 = 7.1.

Comentario Observar que es más probable (por un factor de 7.1) que un electrón se encuentre en el núcleo que en un elemento de volumen igual, localizado a distancia a_0 del núcleo. El electrón cargado negativamente es atraído hacia el núcleo cargado positivamente y, por lo tanto, es probable encontrarlo cerca de él.

Autoevaluación 11.3 La función de onda de menor energía en el ion He^+ es proporcional a e^{-2r/a_0} Repetir el cálculo para este ion. ¿Algún comentario?

[55; función de onda más compacta]

(a) Normalización

Una propiedad matemática de la ecuación de Schrödinger es que si ψ es una solución, entonces $N\psi$, siendo N una constante, también lo es. Esta propiedad se confirma viendo que ψ aparece en cada uno de los términos de la Ec. 14, de manera que cualquier factor constante puede ser cancelado. Esta libertad de modificar la función de onda por un factor constante significa que siempre es posible hallar una **constante de normalización**, N, tal que la proporcionalidad en la interpretación sea una igualdad.

Hallamos la constante de normalización viendo que, para una función de onda normalizada $N\psi$, la probabilidad de que una partícula esté en la región dx es igual a $(N\psi^*)(N\psi)\,dx$ (con N real) e introduciendo que la suma sobre todo el espacio de estas probabilidades individuales ha de ser 1 (la probabilidad de que una partícula esté en algún sitio es 1). Expresado de forma matemática, este último requisito es

$$N^2 \int \psi^* \psi\, dx = 1 \tag{16}$$

donde los límites de integración cubren todo el espacio accesible para la partícula (por ejemplo, desde $-\infty$ hasta $+\infty$ si la partícula puede estar en cualquier lugar de un intervalo infinito). De ahí se obtiene que

$$N = \frac{1}{(\int \psi^* \psi\, dx)^{1/2}} \tag{17}$$

Así, calculando la integral, podremos hallar el valor de N y a partir de ahí "normalizar" la función de onda. A partir de ahora, si no se indica lo contrario, usaremos siempre funciones de onda que hayan sido normalizadas a 1: es decir, a partir de ahora supondremos que ψ incluye un factor que asegura que (en una dimensión)

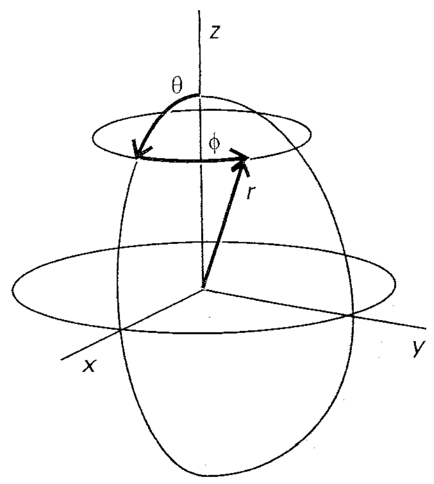
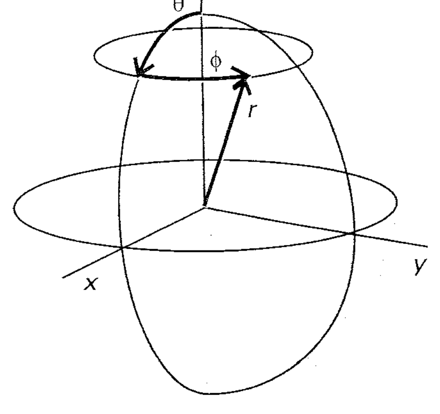
$$\int \psi^* \psi\, dx = 1 \tag{18}$$

En tres dimensiones, la función de onda está normalizada si

$$\int \psi^* \psi\, dx\, dy\, dz = 1 \tag{19}$$

o, más sucintamente, si

$$\int \psi^* \psi\, d\tau = 1 \tag{20}$$

11.18 Coordenadas polares esféricas usadas para tratar los sistemas con simetría esférica.

donde $d\tau = dx\,dy\,dz$. En todas estas integrales, la integración se realiza sobre todo el espacio accesible para la partícula. Para sistemas con simetría esférica, es mucho mejor trabajar en **coordenadas polares esféricas** r, θ, ϕ (Fig. 11.18):

$$x = r\,\text{sen}\,\theta\cos\phi \qquad y = r\,\text{sen}\,\theta\,\text{sen}\,\phi \qquad z = r\cos\theta \tag{21a}$$

El elemento de volumen en coordenadas polares esféricas es

$$d\tau = r^2\,\text{sen}\,\theta\,dr\,d\theta\,d\phi \tag{21b}$$

Para cubrir todo el espacio en este sistema de coordenadas, el radio r varía desde 0 hasta ∞, la colatitud, θ, varía desde 0 hasta π y el ángulo azimutal, ϕ, varía desde 0 hasta 2π (Fig. 11.19).

Ejemplo 11.4 Normalización de una función de onda

Normalizar la función de onda usada para el átomo de hidrógeno en el Ejemplo 11.3.

Método Necesitamos hallar el factor N que garantice que la integral de la Ec. 20 sea igual a 1. Ya que la función de onda tiene simetría esférica, es mejor trabajar en coordenadas polares esféricas

Respuesta La integración que se requiere es

$$\int \psi^*\psi\,d\tau = N^2\left(\int_0^\infty r^2 e^{-2r/a_0}\,dr\right)\left(\int_0^\pi \text{sen}\,\theta\,d\theta\right)\left(\int_0^{2\pi} d\phi\right)$$
$$= N^2 \times \tfrac{1}{4}a_0^3 \times 2 \times 2\pi = \pi a_0^3 N^2$$

Por lo tanto, para que la integral sea igual a 1,

$$N = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2}$$

y la función de onda normalizada será

$$\psi = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-r/a_0}$$

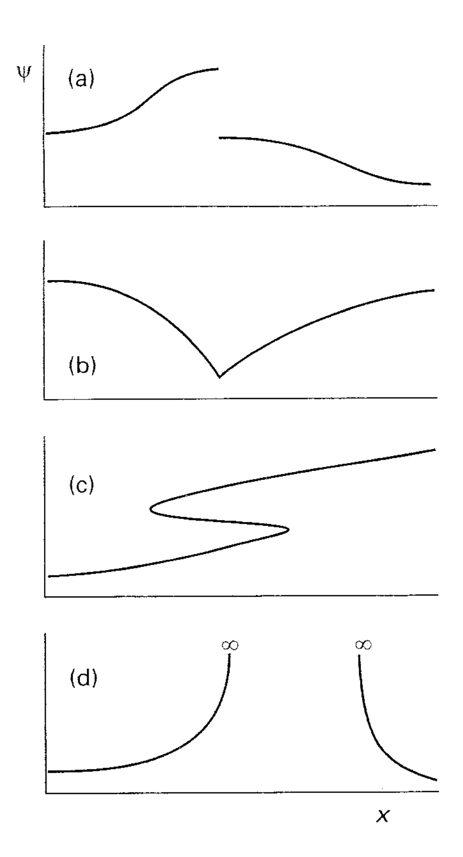
Comentario Si ahora se repite el Ejemplo 11.3, obtendremos las verdaderas probabilidades de encontrar el electrón en el elemento de volumen de cada posición y no sus valores relativos. A partir del valor (en las hojas finales) de a_0 = 52.9 pm, los resultados son (a) 2.2×10^{-6}, correspondiente a 1 encuentro entre 500 000 intentos de encontrar el electrón en un volumen test y (b) 2.9×10^{-7}, correspondiente a 1 encuentro en 3.4 millones.

Autoevaluación 11.4 Normalizar la función de onda dada en el ejercicio de Autoevaluación 11.3.

[$N = (8 / \pi a_0^3)^{1/2}$]

11.19 Se recorre la superficie de una esfera permitiendo que θ varíe desde 0 hasta π y que el arco barrido alrededor de un círculo completo haga que ϕ varíe desde 0 hasta 2π.

La cantidad $|\psi|^2\,d\tau$ es una probabilidad adimensional y $d\tau$ tiene dimensiones de volumen, (longitud)^d, donde d es el número de las dimensiones espaciales. Por lo tanto, las dimensiones de la función de onda normalizada son 1/ (longitud)$^{d/2}$. Así, en una dimensión espacial, d = 1 y una función de onda normalizada tiene dimensiones de 1/(longitud)$^{1/2}$. Para sistemas tridimensionales, la función de onda tiene dimensiones de 1/(longitud)$^{3/2}$, como hemos visto en el Ejemplo 11.4.



11.20 La función de onda debe satisfacer condiciones rígidas para que sea aceptable. (a) Inaceptable por no ser continua; (b) inaceptable por tener una pendiente discontinua; (c) inaceptable por no ser univaluada; (d) inaceptable por tener un valor infinito sobre una región finita.

(b) Cuantización

La interpretación de Born conlleva fuertes restricciones para la aceptación de las funciones de onda. La principal restricción es que ψ no puede ser infinita en ningún punto.[4] Si así fuera, la integral en la Ec. 20 sería infinita y la constante de normalización valdría cero. Entonces, la función normalizada valdría siempre cero, excepto donde se hace infinita, lo cual sería inaceptable. El requisito de que ψ sea finita en todo punto excluye muchas soluciones posibles de la ecuación de Schrödinger, debido a que muchas soluciones matemáticamente aceptables se hacen infinito y por lo tanto son físicamente inaceptables. Encontraremos algunos ejemplos en breve.

El requisito de que ψ sea finita en todo punto no es la única restricción implicada en la interpretación de Born. Podríamos imaginar (como ya veremos en la Sección 12.6a) una solución de la ecuación de Schrödinger que diera más de un valor de $|\psi|^2$ en un punto concreto. La interpretación de Born implica que tales soluciones son inaceptables, ya que sería absurdo tener más de una probabilidad de que una partícula estuviera en determinado punto. Esta restricción se expresa diciendo que la función de onda tiene que ser *univaluada*, es decir, que tiene un solo valor en cada punto del espacio.

La ecuación de Schrödinger implica también por ella misma algunas restricciones matemáticas en la forma de las funciones que son soluciones. Al ser una ecuación diferencial de segundo orden, la segunda derivada de ψ debe estar bien definida si la ecuación ha de ser aplicable en todo punto. Podemos calcular la segunda derivada de una función solamente si es continua (no hay discontinuidades bruscas, Fig. 11.20) y su primera derivada, su pendiente, también lo es (no hay pliegues).[5]

Hasta el momento ya hemos visto que ψ ha de ser continua, tener una pendiente continua, ser univaluada y tener un valor finito en todo punto. Una función de onda aceptable no puede ser cero en todo punto, ya que la partícula que describe ha de estar en algún lugar. Éstas son fuertes restricciones que hacen que puedan no existir soluciones aceptables de la ecuación de Schrödinger para un valor arbitrario de E. En otras palabras, *una partícula solamente puede tener ciertas energías, de lo contrario su función de onda sería físicamente inaceptable*. Esto es, la energía de una partícula está cuantizada. Podemos hallar las energías aceptables resolviendo la ecuación de Schrödinger del movimiento de acuerdo con las mencionadas restricciones. Ésta será la tarea del próximo capítulo.

Principios de la mecánica cuántica

Hemos establecido que una función de onda contiene toda la información que es posible obtener de las propiedades dinámicas (por ejemplo, su posición y momento) de la partícula. Hemos visto que la interpretación de Born nos dice mucho de lo que podemos saber acerca de su posición, pero ¿cómo podemos encontrar información adicional?

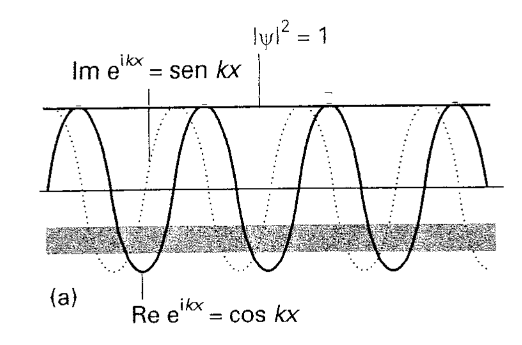
11.5 La información en una función de onda

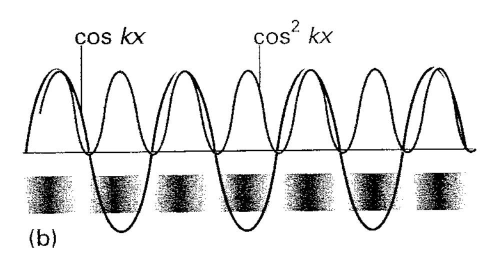
La ecuación de Schrödinger para una partícula de masa m libre que se mueve paralela al eje de las x con energía potencial cero ($V = 0$ en todas partes) es

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \tag{22}$$

4 Picos abruptos de altura infinita son aceptables siempre que sean de una anchura nula. La verdadera restricción es que la función de onda no sea infinita en una región finita cualquiera. En mecánica cuántica elemental la restricción más simple de que ψ sea finita es suficiente.

5 Hay casos, como ya veremos, donde funciones de onda aceptables tienen pliegues. Estos casos surgen cuando la energía potencial tiene propiedades peculiares, tales como una subida rápida hacia infinito. Cuando la energía potencial tiene un comportamiento suave y finito, la pendiente de la función de onda ha de ser continua; si la energía potencial se hace infinita, entonces la pendiente de la función de onda se hará discontinua. En mecánica cuántica elemental sólo hay dos casos de este comportamiento, y ya mencionaremos sus peculiaridades cuando nos los encontremos.





11.21 (a) El módulo al cuadrado de la función de onda correspondiente a un estado definido del momento lineal es una constante, ya que corresponde a una probabilidad uniforme de encontrar la partícula en cualquier lugar.
(b) Distribución de probabilidad correspondiente a la superposición de estados de igual magnitud del momento lineal pero en el sentido opuesto al movimiento.

Las soluciones de esta ecuación tienen la forma

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \qquad E = \frac{k^2\hbar^2}{2m} \tag{23}$$

donde A y B son constantes. Para verificar que ψ es la solución de la Ec. 22, la sustituimos en la parte izquierda de la ecuación y comprobamos que se obtiene $E\psi$.

(a) Densidad de probabilidad

Si suponemos que $B = 0$ en la Ec. 23,[6] la función de onda es simplemente

$$\psi = Ae^{ikx} \tag{24}$$

¿Dónde está la partícula? Calculamos el módulo cuadrado de la función de onda para obtener la densidad de probabilidad de la partícula:

$$|\psi|^2 = (Ae^{ikx})^*(Ae^{ikx}) = (A^* e^{-ikx})(Ae^{ikx}) = |A|^2 \tag{25}$$

Esta probabilidad es *independiente* de x; así pues, por donde quiera que miremos a lo largo del eje de las x existe la misma probabilidad de encontrar la partícula (Fig. 11.21a). En otras palabras, si la función de onda de la partícula viene dada por la Ec. 24, no podemos predecir dónde podremos encontrar la partícula. Lo mismo ocurriría si la función de onda en la Ec. 23 tuviera $A = 0$; en este caso la densidad de probabilidad sería $|B|^2$ constante.[7]

Supongamos ahora que $A = B$ en la función de onda. Entonces, la Ec. 23 se convierte en

$$\psi = A(e^{ikx} + e^{-ikx}) = 2A \cos kx \tag{26}$$

La densidad de probabilidad tendrá la siguiente forma

$$|\psi|^2 = (2A \cos kx)^*(2A \cos kx) = 4|A|^2 \cos^2 kx \tag{27}$$

Esta función está representada en la Fig. 11.21b. Como se ve, la densidad de probabilidad varía de forma periódica entre 0 y $4|A|^2$. Los lugares donde la densidad de probabilidad se anula corresponden a los nodos de la función de onda: las partículas nunca podrán encontrarse en los nodos. Específicamente, un **nodo** es un punto donde la función de onda pasa por cero.

(b) Valores propios y funciones propias

Debido a que la energía total de la partícula es su energía cinética, $p^2/2m$, de la Ec. 23 se deduce que

$$p = k\hbar \tag{28}$$

Este resultado es independiente de los valores de A y B.

Para encontrar una forma *sistemática* de obtener información de la función de onda, plantearemos primero que cualquier ecuación de Schrödinger (como las descritas por la Ec. 14 y la Ec. 22) puede ser escrita de forma sucinta como

$$H\psi = E\psi \tag{29}$$

con (en una dimensión)

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x) \tag{30}$$

La cantidad H es un **operador**, es decir, algo que efectúa una operación matemática sobre la función ψ. En este caso, la operación consiste en hacer la segunda derivada de ψ y (des-

6 Más adelante ya veremos qué es lo que determina los valores de A y B; de momento las consideraremos constantes arbitrarias.

7 De aquí se puede extraer que si está permitido que x tenga un valor comprendido entre $-\infty$ y $+\infty$, las constantes de normalización, A o B, valdrán 0. Para evitar este embarazoso problema, x sólo puede variar dentro del intervalo $-L$ y $+L$, pudiendo L llegar a valer infinito al final de los cálculos. Aquí ignoraremos esta complicación.

pués de multiplicar por $-\hbar^2/2m$) sumar el resultado al valor de multiplicar ψ por V. El operador H juega un papel especial en mecánica cuántica y recibe el nombre de **operador hamiltoniano** en consideración del matemático del siglo XIX William Hamilton. Hamilton desarrolló una forma de la mecánica clásica que resultó ser muy parecida a la formulación de la mecánica cuántica, mostrando muy bien la relación entre las dos teorías. El operador hamiltoniano es el operador correspondiente a la energía total del sistema, expresada como la suma de las energías cinética y potencial. En consecuencia, podemos plantear que el primer término de la Ec. 30 (el término proporcional a la segunda derivada) tiene que ser el operador asociado a la energía cinética.

Cuando la ecuación de Schrödinger se escribe en la forma de la Ec. 29, resulta una **ecuación de valores propios**, del tipo

(operador) (función) = (factor constante) × (misma función)

Si designamos por $\hat{\Omega}$ a un operador general y por ω a un factor constante, esta expresión se escribe como

$$\hat{\Omega}\,\psi = \omega\psi \qquad (31)$$

Al factor ω se le llama **valor propio** del operador $\hat{\Omega}$. En la Ec. 29, el valor propio es la energía. A la función ψ se la llama **función propia** y es diferente para cada valor propio. En la Ec. 29, la función propia es la función de onda que corresponde a la energía E. Así, otra manera de decir "resuélvase la ecuación de Schrödinger" es "hállense los valores propios y las funciones propias del operador hamiltoniano del sistema". Las funciones de onda son las funciones propias del operador hamiltoniano y sus correspondientes valores propios son las energías permitidas.

Ejemplo 11.5 Identificación de una función propia

Demostrar que e^{ax} es una función propia del operador d/dx y encontrar el valor propio correspondiente. Ver que e^{ax^2} no es una función propia de d/dx.

Método Necesitamos operar sobre la función y comprobar que el resultado es una constante por la función original.

Respuesta Para $\hat{\Omega} = d/dx$ y $\psi = e^{ax}$:

$$\hat{\Omega}\,\psi = \frac{d}{dx}\,e^{ax} = ae^{ax} = a\psi$$

Por lo tanto e^{ax} es en realidad una función propia de d/dx de valor propio a. Para $\psi = e^{ax^2}$,

$$\hat{\Omega}\,\psi = \frac{d}{dx}\,e^{ax^2} = 2axe^{ax^2} = 2a \times \psi$$

que no es una ecuación de valores propios, aunque aparezca en la derecha la misma función ψ, ya que ψ ahora está multiplicada por un factor variable ($2ax$), no por un factor constante. Alternativamente, si el término de la derecha se escribe como $2a\,(xe^{ax^2})$, vemos que es una constante por una función *diferente*.

Comentario Una gran parte de la mecánica cuántica está dedicada a la búsqueda de funciones que sean funciones propias de un operador dado, especialmente del operador hamiltoniano para la energía.

Autoevaluación 11.5 ¿La función cos ax es función propia de (a) d/dx, (b) d^2/dx^2?

[(a) No, (b) sí]

La importancia de las ecuaciones de valores propios es que el esquema

(operador energía) ψ = (energía)ψ

uno de cuyos ejemplos es la ecuación de Schrödinger, se repite para otros **observables**, o propiedades medibles del sistema, tales como el momento o el momento dipolar eléctrico. Así, en general podemos escribir

(operador correspondiente a un observable) ψ = (valor del observable) × ψ

El símbolo $\hat{\Omega}$ en la Ec. 31 se interpreta como un operador (por ejemplo, el hamiltoniano, H) correspondiente a un observable (por ejemplo, la energía) y el valor propio ω es el valor de este observable (por ejemplo, el valor de la energía, E). Por lo tanto, si conocemos tanto la función de onda ψ como el operador $\hat{\Omega}$ correspondiente al observable Ω de interés y la función de onda es una función propia del operador $\hat{\Omega}$, podremos predecir el resultado de la observación de la propiedad Ω (por ejemplo, la energía de un átomo) identificando el factor ω en la ecuación de valores propios, Ec. 31.

(c) Operadores

Para concretar estos procedimientos abstractos, necesitamos establecer y usar el operador correspondiente a un observable dado. El procedimiento se puede resumir en la siguiente regla:

Los observables, Ω, están representados por operadores, $\hat{\Omega}$, construidos a partir de los siguientes operadores para la posición y el momento:

$$\hat{x} = x \times \qquad \hat{p}_x = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \qquad [32]$$

Esto es, el operador para la posición a lo largo del eje de las x es la multiplicación (de la función de onda) por x y el operador para el momento lineal paralelo al eje de las x es proporcional al resultado de derivar (la función de onda) con respecto a x.

Por ejemplo, dada una función de onda específica, para deducir el valor del momento lineal establecemos la ecuación de valores propios

$$\hat{p}_x\psi = p_x\psi \qquad (33)$$

en la forma

$$\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x} = \hat{p}_x\psi \qquad (34)$$

Si la función de onda es la dada por la Ec. 23 con $B = 0$,

$$\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x} = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}A\frac{\mathrm{d}e^{\mathrm{i}kx}}{\mathrm{d}x} = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}A \times \mathrm{i}ke^{\mathrm{i}kx} = k\hbar Ae^{\mathrm{i}kx} = k\hbar\psi \qquad (35)$$

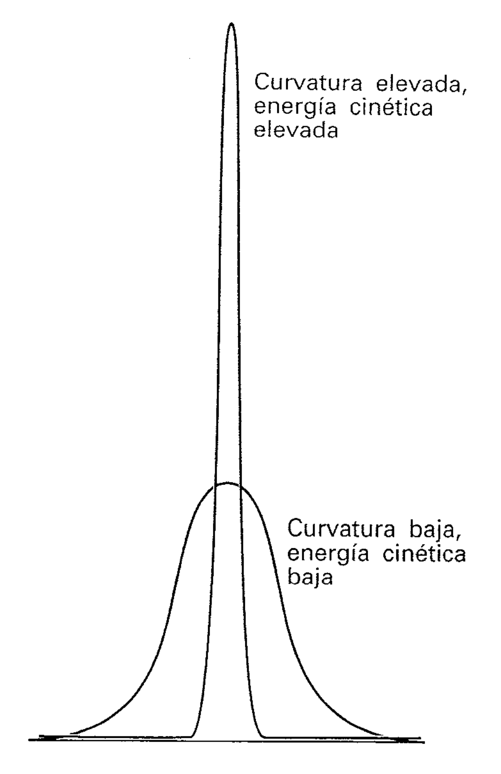
Ésta es una ecuación de valores propios y al compararla con la Ec. 33 encontramos que $p_x = +k\hbar$. El valor positivo implica que el momento lineal esté dirigido hacia las x positivas. Si ahora suponemos que la función de onda es la dada por la Ec. 23 con $A = 0$; el mismo tipo de cálculos da $p_x = -k\hbar$. De ello se deduce que la partícula descrita por la segunda función de onda tiene la misma magnitud del momento (y la misma energía cinética) que antes, pero su movimiento es hacia $-x$.

Las definiciones de la Ec. 32 se usan para construir operadores asociados a otros observables. Por ejemplo, supongamos que se quiere definir el operador para una energía potencial de la forma

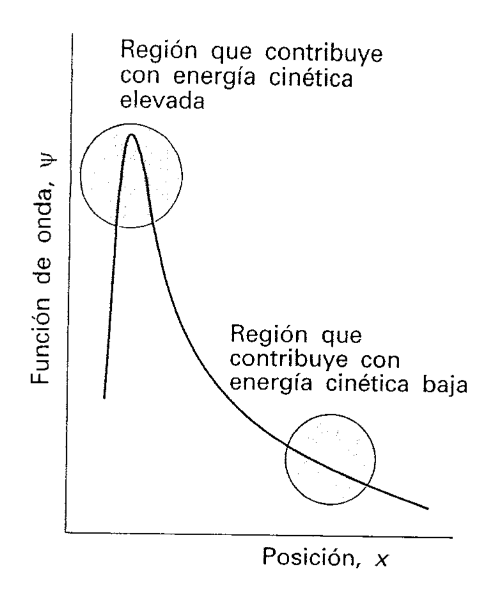
$$V = \tfrac{1}{2}kx^2 \qquad (36)$$

siendo k una constante (más adelante, veremos que este potencial describe las vibraciones de los átomos en las moléculas). A partir de la Ec. 32 se ve que el operador correspondiente a V es la multiplicación por x^2:

$$\hat{V} = \tfrac{1}{2}kx^2 \times \qquad (37)$$



11.22 Aunque una función de onda no tenga la forma de una onda periódica, es posible obtener a partir de ella la energía cinética media de la partícula observando su curvatura media. Esta ilustración muestra dos funciones de onda: la función con la curvatura muy elevada corresponde a una energía cinética más grande que la de la función con la curvatura menos pronunciada.



11.23 La energía cinética observada de una partícula es un promedio de las contribuciones de todo el espacio cubierto por la función de onda. Las regiones muy curvadas contribuyen con una gran energía cinética al promedio; las regiones con curvaturas menos pronunciadas sólo contribuyen con valores pequeños de la energía cinética.

En la práctica normal, el signo de la multiplicación se omite. Para construir el operador para la energía cinética, hacemos uso de la relación clásica entre la energía cinética y el momento lineal, que en una dimensión es

$$E_C = \frac{p_x^2}{2m} \tag{38a}$$

y usando el operador p_x en la Ec. 32 encontramos:

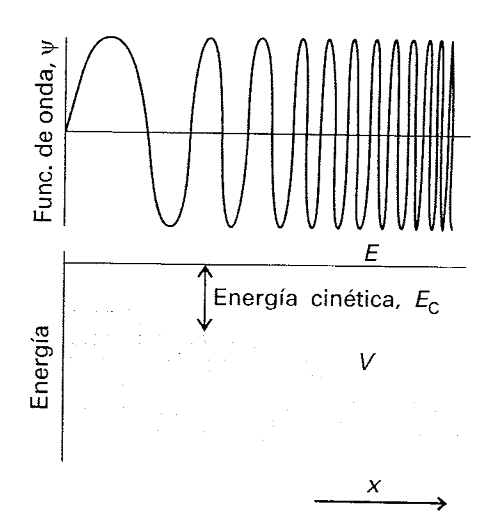
$$\hat{E}_C = \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\right)\left(\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\right) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} \tag{38b}$$

Con lo que se ve que el operador asociado a la energía total, el operador hamiltoniano, es

$$H_C = \hat{E}_C + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \hat{V} \tag{39}$$

La expresión para el operador energía cinética, Ec. 38b, da otro indicio para la interpretación cualitativa de la función de onda. En matemáticas, la segunda derivada de una función es una medida de su curvatura: una segunda derivada elevada indica una función muy curvada (Fig. 11.22). De todo ello se infiere que una función de onda con gran curvatura está asociada con una gran energía cinética mientras que una con poca curvatura está asociada con una energía cinética pequeña. Esta interpretación es consistente con la relación de de Broglie, la cual predice una longitud de onda corta (una función de onda muy curvada) cuando el momento lineal (y por lo tanto su energía cinética) es elevado. Sin embargo, se puede generalizar dicha interpretación a funciones de onda que no se extiendan por todo el espacio y que sean más parecidas a las mostradas en la Fig. 11.22. La curvatura de una función de onda, en general, varía en su posición. Dondequiera que una función de onda esté muy curvada, su contribución a la energía cinética total será grande (Fig. 11.23). Dondequiera que la función de onda no tenga una curvatura pronunciada, su contribución a la totalidad de la energía cinética será pequeña. Como veremos en breve, la energía cinética observada de una partícula es una integral de todas las contribuciones de la energía cinética de cada región. Por tanto, podemos esperar que una partícula tenga una energía cinética elevada si el promedio de la curvatura de su función de onda es elevado.

La asociación de gran curvatura con energía cinética elevada resultará ser una guía valiosa para la interpretación de las funciones de onda y la predicción de sus formas. Por ejemplo, supongamos que se necesita conocer la función de onda de una partícula con una energía total dada y una energía potencial que disminuye al aumentar x (Fig. 11.24). Debido a que la diferencia $E - V = E_C$ aumenta de izquierda a derecha, la función de onda debe curvarse más bruscamente a medida que x aumenta: su longitud de onda disminuye al aumentar las contribuciones locales de su energía cinética. Por lo tanto podemos suponer que la función de onda se parecerá a la función esquematizada en la ilustración y cálculos más detallados confirman que esto es así.



11.24 Función de onda de una partícula en un potencial que disminuye hacia la derecha y por consiguiente está sujeto a una fuerza constante a la derecha. Sólo se muestra la parte real de la función de onda; la parte imaginaria es similar, pero desplazada hacia la derecha.

(d) Superposiciones y valores esperados

Supongamos ahora que la función de onda es la dada en la Ec. 23 (con $A = B$). ¿Cuál será el momento lineal de la partícula que describe? Nos encontraremos rápidamente con un problema si usamos la técnica de los operadores. Al operar con p_x, tenemos

$$\frac{\hbar}{i}\frac{d\psi}{dx} = \frac{2\hbar}{i}A\frac{d\cos kx}{dx} = -\frac{2k\hbar}{i}A\,\mathrm{sen}\,kx \tag{40}$$

Esta expresión no es una ecuación de valores propios, ya que la función de la derecha es diferente a la de la izquierda.

Cuando la función de onda de una partícula no es una función propia de un operador, la propiedad correspondiente al operador no tiene un valor definido. Sin embargo, en el

Ejemplo 11.5 el momento no está completamente indefinido porque la función de onda coseno es una **combinación lineal**, o suma, de e^{ikx} y e^{-ikx}, y estas dos funciones de onda, como ya se ha visto, corresponden cada una a un estado de momento definido. Diremos que la función de onda total es una **superposición** de más de una función de onda. Simbólicamente, la superposición se escribirá como

$$\psi = \underset{\substack{\text{Partícula con}\\ \text{momento lineal}\\ +k\hbar}}{\psi_{\rightarrow}} + \underset{\substack{\text{Partícula con}\\ \text{momento lineal}\\ -k\hbar}}{\psi_{\leftarrow}}$$

La interpretación de esta función de onda compuesta es que, si se mide de forma repetida el momento de la partícula durante una serie larga de observaciones, se hallará que su *magnitud* será kh en todas las medidas (ya que éste es el valor para cada componente de la función de onda). Sin embargo, debido a que las dos componentes de la función de onda contribuyen por igual a la superposición, la mitad de las medidas mostrarán que la partícula se mueve hacia la derecha ($p_x = +k\hbar$) y la otra mitad de las medidas mostrarán que se mueve hacia la izquierda ($p_x = -k\hbar$). De acuerdo con la mecánica cuántica, de hecho no podemos predecir en qué dirección se encontrará moviéndose la partícula; lo único que podemos decir es que, en una serie larga de observaciones, existe la misma probabilidad de encontrar a la partícula moviéndose hacia la derecha que hacia la izquierda.

La misma interpretación se aplica a cualquier función de onda escrita como combinación lineal de funciones propias de un operador. Así, supongamos que la función de onda es una superposición de muchas funciones propias diferentes del operador momento lineal y que se escribe como la siguiente combinación lineal

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots = \sum_k c_k\psi_k \tag{41}$$

donde c_k son coeficientes numéricos y ψ_k corresponden a estados diferentes del momento. Entonces, y de acuerdo con la mecánica cuántica,

1. Cuando se mide el momento, en una única observación sólo se encontrará *uno* de los valores propios correspondientes a las ψ_k que contribuyen a la superposición.
2. La probabilidad de medir un valor propio determinado en una serie de observaciones es proporcional al módulo al cuadrado ($|c_k|^2$) del correspondiente coeficiente en la combinación lineal.
3. El valor medio de un número elevado de observaciones viene dado por el valor esperado $\langle\Omega\rangle$ del operador $\hat{\Omega}$ correspondiente al observable de interés.

El **valor esperado** del operador $\hat{\Omega}$ se define como

$$\langle\Omega\rangle = \int \psi^*\hat{\Omega}\psi\,d\tau \tag{42}$$

Esta fórmula solamente es válida para funciones de onda normalizadas. Como se aprecia en la *Justificación 11.2*, un valor esperado es la media ponderada de un número elevado de observaciones de una propiedad.

Justificación 11.2

Si ψ es una función propia de $\hat{\Omega}$ con valor propio ω, el valor esperado de Ω es

$$\langle\Omega\rangle = \int \psi^*\hat{\Omega}\psi\,d\tau = \int \psi^*\omega\psi\,d\tau = \omega\int \psi^*\psi\,d\tau = \omega$$

ya que ω es una constante y puede salir fuera de la integral y el resultado de la integral es igual a 1 para una función de onda normalizada. La interpretación de esta expresión

es que, debido a que cada observación de la propiedad Ω da como resultado el valor ω (ya que la función de onda es función propia de $\hat{\Omega}$), el valor medio de todas las observaciones también es ω.

Una función de onda que no sea una función propia del operador de interés puede escribirse como una combinación lineal de funciones propias. Por simplicidad, supongamos que la función de onda es suma de dos funciones propias (el caso general dado por la Ec. 41 puede desarrollarse con facilidad). Entonces

$$\begin{aligned}\langle\Omega\rangle &= \int (c_1\psi_1 + c_2\psi_2)^*\hat{\Omega}\,(c_1\psi_1 + c_2\psi_2)\,\mathrm{d}\tau \\ &= \int (c_1\psi_1 + c_2\psi_2)^*(c_1\omega_1\psi_1 + c_2\omega_2\psi_2)\,\mathrm{d}\tau \\ &= c_1^*c_1\omega_1 \int \psi_1^*\psi_1\,\mathrm{d}\tau + c_2^*c_2\omega_2 \int \psi_2^*\psi_2\,\mathrm{d}\tau \\ &\quad + c_1^*c_2\omega_2 \int \psi_1^*\psi_2\,\mathrm{d}\tau + c_2^*c_1\omega_1 \int \psi_2^*\psi_1\,\mathrm{d}\tau\end{aligned}$$

Las dos primeras integrales de la derecha son iguales a 1 ya que las funciones de onda están normalizadas. Para tratar con las dos integrales restantes se necesita hacer uso de otra propiedad de las funciones propias, llamada "ortogonalidad": decir que dos funciones son ortogonales significa que

$$\int \psi_i^*\psi_j\,\mathrm{d}\tau = 0 \qquad (43)$$

Una regla muy general en mecánica cuántica nos dice que *funciones de onda correspondientes a valores propios diferentes del mismo operador son ortogonales.*[8] Por ejemplo, si ψ_1 corresponde a una energía y ψ_2 corresponde a una energía diferente, las dos funciones de onda serán ortogonales y la integral de su producto valdrá cero. Debido a que en el Ejemplo 11.5 ψ_1 y ψ_2 corresponden a valores propios diferentes, son ortogonales y, por lo tanto, podemos concluir que

$$\langle\Omega\rangle = |c_1|^2\omega_1 + |c_2|^2\,\omega_2 \qquad (44)$$

Esta expresión muestra que el valor esperado es la suma de los dos valores propios ponderados por la probabilidad de encontrar dicho valor en una serie de medidas. Por lo tanto, el valor esperado es la media ponderada de una serie de observaciones.

Ejemplo 11.6 Cálculo de un valor esperado

Calcular el valor esperado de la distancia de un electrón al núcleo en el átomo de hidrógeno en su estado de menor energía.

Método El radio medio es el valor esperado del operador correspondiente a la distancia al núcleo, que es multiplicar por r. Para evaluar $\langle r\rangle$, necesitamos conocer la función de onda normalizada (del Ejemplo 11.4) y luego evaluar la integral en la Ec. 42. Una integral útil para los cálculos de funciones de onda atómicas es

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax}\,\mathrm{d}x = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

donde $n!$ denota el factorial de n: $n! = n\,(n-1)\,(n-2)\cdots 1$.

8 Estrictamente hablando, esta regla sólo se aplica a "operadores hermíticos", que son operadores para los cuales $\int \psi_i^*\hat{\Omega}\psi_j\,\mathrm{d}\tau = (\int \psi_j^*\hat{\Omega}\psi_i\,\mathrm{d}\tau)^*$. Solamente trataremos con operadores hermíticos.

Respuesta El valor medio viene dado por el valor esperado

$$\langle r\rangle = \int \psi^* \hat{r}\, \psi\, \mathrm{d}\tau$$

que evaluamos usando coordenadas polares esféricas. Usando la función normalizada del Ejemplo 11.4 da

$$\langle r\rangle = \frac{1}{\pi a_0^3}\left(\int_0^\infty r^3 \mathrm{e}^{-2r/a_0}\,\mathrm{d}r\right)\left(\int_0^\pi \operatorname{sen}\theta\,\mathrm{d}\theta\right)\left(\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi\right)$$

$$= \frac{1}{\pi a_0^3} \times \frac{3!a_0^4}{2^4} \times 2 \times 2\pi = \tfrac{3}{2}a_0$$

Puesto que $a_0 = 52.9$ pm (ver páginas finales), $\langle r\rangle = 79.4$ pm.

Comentario El resultado indica que, si se realizan un gran número de medidas de la distancia del electrón al núcleo, su valor medio será 79.4 pm. Sin embargo, cada observación diferente dará un resultado individual diferente e impredecible, ya que la función de onda no es una función propia del operador correspondiente a r.

Autoevaluación 11.6 Evaluar la distancia cuadrática media, $\langle r^2\rangle^{1/2}$, de un electrón al núcleo en el átomo de hidrógeno. [$3^{1/2}\, a_0$]

La energía cinética media de una partícula en una dimensión es el valor esperado del operador dado en la Ec. 38*b*. Por lo tanto, podemos escribir

$$\langle E_\mathrm{C}\rangle = \int \psi^* \hat{E}_\mathrm{C}\psi\,\mathrm{d}\tau = -\frac{\hbar^2}{2m}\int \psi^* \frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}\,\mathrm{d}\tau \qquad (45)$$

Vemos que la energía cinética es un tipo de promedio sobre la curvatura de la función de onda: se obtienen grandes contribuciones al valor observado de las regiones donde la función de onda esté muy curvada (es decir, donde $\mathrm{d}^2\psi/\mathrm{d}x^2$ es grande) y a la vez la función de onda sea grande (es decir, ψ^* sea también grande).

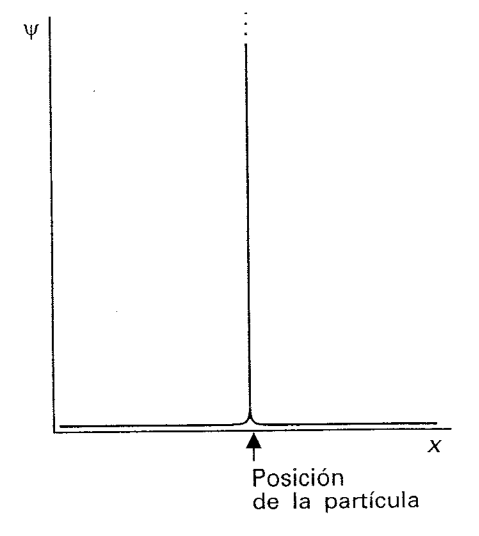
11.6 El principio de incertidumbre

Hemos visto que, si la función de onda es $A\,\mathrm{e}^{ikx}$, la partícula que describe tiene un estado bien definido para el momento lineal, a saber, el de viajar hacia la derecha con un momento $p_x = +k\hbar$. Sin embargo, también hemos visto que la posición de una partícula descrita por su función de onda es completamente impredecible. En otras palabras, *si el momento se especifica con precisión, es imposible predecir la posición de la partícula.* Esta afirmación es una parte de un caso especial del **principio de incertidumbe de Heisenberg**, uno de los resultados más célebres de la mecánica cuántica:

Es imposible especificar de forma simultánea, con precisión arbitraria, el momento y la posición de una partícula.

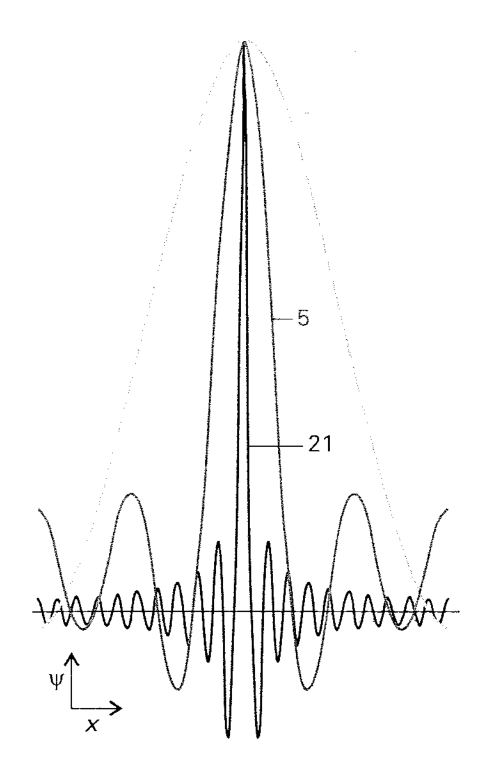
Antes de discutir dicho principio, debemos establecer su otra parte: si conocemos la posición de una partícula con toda precisión, no podemos decir nada acerca de su momento. El argumento se basa en la idea de concebir la función de onda como una superposición de funciones propias, y funciona como sigue.

Si sabemos que la partícula está en una posición bien definida, su función de onda debe ser muy grande allí y nula en cualquier otra parte (Fig. 11.25). Dicha función de onda puede ser creada por superposición de un gran número de funciones armónicas (seno y coseno), o lo que es equivalente, un conjunto de funciones e^{ikx}.[9] En otras palabras, podemos crear una función de onda muy localizada a partir de una combinación lineal de funciones de onda



11.25 La función de onda de una partícula en una posición bien definida es una función con un pico muy abrupto que tiene amplitud cero en cualquier parte excepto en la posición de la partícula.

9 Estas sumas son equivalentes, ya que $\mathrm{e}^{ikx} = \cos kx + \mathrm{i}\,\operatorname{sen} kx$.



11.26 La función de onda de una partícula con una posición indefinida puede ser vista como la superposición de diferentes funciones de onda de longitud de onda definida las cuales interfieren constructivamente en un lugar concreto pero destructivamente en los demás. Cuantas más ondas se usan en la superposición (dado por los números indicados en las curvas), la posición se vuelve más precisa a expensas de la incertidumbre en el momento de la partícula. Se necesita un número infinito de ondas para construir la función de onda de una partícula perfectamente localizada.

que correspondan a muchos momentos lineales diferentes. La superposición de pocas funciones armónicas conduce a una función de onda que se extiende sobre un intervalo de posiciones (Fig. 11.26). Sin embargo, al aumentar el número de funciones de onda en la superposición, la función de onda se hace más abrupta como consecuencia de la interferencia más completa entre las regiones positivas y negativas de las ondas individuales. Cuando se usa un número infinito de componentes, la función de onda es una punta infinitamente delgada y afilada, que corresponde a una localización perfecta de la partícula. Ahora la partícula está perfectamente localizada. Sin embargo, hemos perdido toda la información acerca de su momento ya que, como ya hemos visto, una medida del momento dará un resultado correspondiente a uno de los infinitos números de onda de la superposición, que es impredecible. Por consiguiente, si conocemos la posición de una partícula con precisión (lo cual implica que su función de onda es una superposición de un número infinito de funciones propias del momento), su momento será completamente impredecible.

Una versión cuantitativa de este resultado es

$$\Delta p \Delta q \geq \tfrac{1}{2}\hbar \qquad (46)$$

En esta expresión Δp es la "indeterminación" en el momento lineal paralelo al eje q, y Δq es la indeterminación en la posición a lo largo de este eje. Estas indeterminaciones están definidas con precisión, ya que vienen dadas por las desviaciones cuadráticas medias de las propiedades respecto a sus valores esperados:

$$\Delta p = \{\langle p^2\rangle - \langle p\rangle^2\}^{1/2} \qquad \Delta q = \{\langle q^2\rangle - \langle q\rangle^2\}^{1/2} \qquad [47]$$

Si existe una certeza absoluta acerca de la posición de la partícula ($\Delta q = 0$), la única manera de satisfacer la Ec. 46 es si $\Delta p = \infty$, lo cual implica una total incertidumbre acerca del momento. Contrariamente, si el momento es conocido con total exactitud ($\Delta p = 0$), entonces la posición debe ser completamente incierta ($\Delta q = \infty$).

La p y q que aparecen en la Ec. 46 se refieren a la misma dirección espacial. Por lo tanto, mientras que la posición a lo largo del eje x y el momento paralelo al eje x están restringidas por la relación de incertidumbre, la localización simultánea de la posición a lo largo del eje x y del movimiento paralelo al eje y o al eje z no está restringida.

Ejemplo 11.7 Uso del principio de incertidumbre

La velocidad de un proyectil de masa 1.0 g se conoce con una precisión del orden de 1×10^{-6} m s^{-1}. Calcular la incertidumbre mínima en su posición.

Método Estimar Δp a partir de $m\Delta v$ donde Δv es la incertidumbre en la velocidad; luego usar la Ec. 46 para estimar la incertidumbre mínima en la posición, Δq.

Respuesta La incertidumbre mínima en la posición es

$$\Delta q = \frac{\hbar}{2m\Delta v}$$

$$= \frac{1.055 \times 10^{-34}\ \text{J s}}{2 \times (1.0 \times 10^{-3}\ \text{kg}) \times (1 \times 10^{-6}\ \text{m s}^{-1})} = 5 \times 10^{-26}\ \text{m}$$

Comentario La incertidumbre es completamente despreciable para todos los supuestos prácticos concernientes a los objetos macroscópicos. Sin embargo, si la masa es la de un electrón, la misma incertidumbre implica una incertidumbre en la posición mucho más grande que el diámetro de un átomo, por lo que el concepto de trayectoria, que implica el conocimiento simultáneo y preciso de una posición y momento, es insostenible.

Autoevaluación 11.7 Estimar la incertidumbre mínima en la velocidad de un electrón en una región unidimensional de longitud $2a_0$.

[500 km s^{-1}]

El principio de incertidumbre de Heisenberg es más general de lo que implica la Ec. 46. Se aplica a cualquier par de observables llamados **observables complementarios**, que están definidos en función de las propiedades de sus operadores. Específicamente, dos observables Ω_1 y Ω_2 son complementarios si

$$\hat{\Omega}_1\hat{\Omega}_2 \neq \hat{\Omega}_2\hat{\Omega}_1 \qquad (48)$$

Cuando el efecto de dos operadores depende de su orden (como implica esta ecuación), decimos que no **conmutan**.

Ilustración

Para mostrar que los operadores posición y momento no conmutan (y por lo tanto son observables complementarios) consideramos el efecto de $\hat{x}\hat{p}_x$ sobre una función de onda ψ:

$$\hat{x}\hat{p}_x\psi = x \times \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}$$

Ahora, consideramos el efecto de $\hat{p}_x\hat{x}$ sobre la misma función de onda:

$$\hat{p}_x\hat{x}\psi = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}x\psi = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\left(\psi + x\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\right)$$

Para este paso hemos utilizado la regla usual de la diferenciación de un producto de funciones. La segunda expresión es claramente diferente de la primera, por lo que los dos operadores no conmutan.

Con el descubrimiento de que algunos pares de observables son complementarios (encontraremos más ejemplos en el próximo capítulo), hemos hallado la diferencia fundamental entre la mecánica clásica y la cuántica. La mecánica clásica suponía, erróneamente como ya hemos visto, que la posición y el momento de una partícula podían estar simultáneamente especificados con precisión arbitraria. Sin embargo, la mecánica cuántica muestra que la posición y el momento son complementarios y que tenemos que escoger: podemos especificar la posición a expensas del momento, o el momento a expensas de la posición.

La constatación de que algunos observables son complementarios nos permite hacer un progreso considerable en el cálculo de las propiedades atómicas y moleculares, pero suprime algunos de los conceptos más apreciados por la física clásica.

Ideas clave

☐ Mecánica clásica
☐ Mecánica cuántica

Los orígenes de la mecánica cuántica

11.1 Los fracasos de la física clásica

☐ radiación del cuerpo negro
☐ ley de desplazamiento de Wien (1)
☐ segunda constante de radiación
☐ densidad de energía total
☐ ley de Stefan-Boltzmann (2*a*)
☐ excitancia
☐ constante de Stefan-Boltzmann
☐ ley de Rayleigh-Jeans (3)
☐ catástrofe ultravioleta
☐ cuantización de la energía
☐ constante de Planck
☐ distribución de Planck (5)
☐ fórmula de Einstein (9)
☐ temperatura de Einstein
☐ fórmula de Debye (11)
☐ temperatura de Debye

11.2 Dualidad onda-partícula

☐ fotón
☐ efecto fotoeléctrico
☐ función de trabajo
☐ relación de de Broglie (13)
☐ dualidad onda-partícula

La dinámica de sistemas microscópicos

☐ función de onda

11.3 La ecuación de Schrödinger

☐ ecuación de Schrödinger (14, Tabla 11.1)

11.4 La interpretación de Born de la función de onda

- ☐ interpretación de Born
- ☐ densidad de probabilidad
- ☐ amplitud de probabilidad
- ☐ constante de normalización (17)
- ☐ coordenadas polares esféricas (21)

Principios de la mecánica cuántica

11.5 La información en una función de onda

- ☐ nodo
- ☐ operador
- ☐ operador hamiltoniano (30)
- ☐ ecuación de valores propios (31)
- ☐ valor propio
- ☐ función propia
- ☐ observables
- ☐ combinación lineal (41)
- ☐ superposición
- ☐ valor esperado (42)

11.6 El principio de incertidumbre

- ☐ principio de incertidumbre de Heisenberg (46)
- ☐ observables complementarios
- ☐ conmutación

Lecturas adicionales

Textos y fuentes de datos e información

P.W. Atkins, *Quanta: a handbook of concepts.* Oxford University Press (1991).

P.W. Atkins y R.S. Friedman, *Molecular quantum mechanics.* Oxford University Press (1997).

B. Cagnac y J.C. Pebay-Peyroula, *Modern atomic physics: fundamental principles.* Macmillan, London (1975).

T.S. Kuhn, *Blak-body theory and the quantum discontinuity 1894-1912.* Oxford University Press (1978).

M. Jammer, *The conceptual development of quantum mechanics.* McGraw-Hill, New York (1966).

D.C. Casidy, *Uncertainty: the life and science of Werner Heisenberg.* W.H. Freeman & Co., New York (1992).

A. Pais, *Niels Bohr's times: in physics, philosophy, and polity.* Clarendon Press, Oxford (1991).

W.J. Moore, *Schrödinger: life and thought.* Cambridge University Press (1989).

Ejercicios

11.1 (a) Calcular la potencia radiada por una sección de 2.0 m × 3.0 m de la superficie de un cuerpo caliente a 1500 K.

11.1 (b) Calcular la potencia radiada por la superficie de un cable cilíndrico de longitud 5.0 cm y radio 0.12 mm que se calienta hasta 3300 K por una corriente eléctrica.

11.2 (a) Calcular la potencia media de salida de un fotodetector que recoge 8.0×10^7 fotones en 3.8 ms de luz monocromática de 325 nm de longitud de onda.

11.2 (b) Calcular la potencia media de salida de una lámina fotosensible que recoge 1.20×10^8 fotones en 5.9 ms de luz monocromática de 297 nm de longitud de onda.

11.3 (a) Determinar la longitud de onda de la radiación electromagnética más intensa emitida desde la superficie de la estrella Sirius, que tiene una temperatura superficial de 11 000 K.

11.3 (b) Determinar la longitud de onda de la radiación electromagnética más intensa emitida por un horno a 2500°C.

11.4 (a) Calcular la velocidad que tiene un electrón de 3.0 cm de longitud de onda.

11.4 (b) Calcular la velocidad que tiene un neutrón de 3.0 cm de longitud de onda.

11.5 (a) La constante de estructura fina, α, juega un papel muy especial en la estructura de la materia; su valor aproximado es 1/137. ¿Cuánto vale la longitud de onda de un electrón que viaja a velocidad αc, donde c es la velocidad de la luz? (Nótese que la circunferencia de la primera órbita de Bohr en el átomo de hidrógeno es 331 pm.)

11.5 (b) Un cierto experimento de difracción requiere el uso de electrones de 0.45 nm de longitud de onda. Calcular la velocidad de los electrones.

11.6 (a) Calcular el momento lineal de los fotones de 750 nm de longitud de onda. ¿Qué velocidad necesita un electrón para viajar con el mismo momento lineal?

11.6 (b) Calcular el momento lineal de los fotones de 350 nm de longitud de onda. ¿Qué velocidad necesita una molécula de hidrógeno para viajar con el mismo momento lineal?

11.7 (a) La energía que se requiere para la ionización de un cierto átomo es 3.44×10^{-18} J. La absorción de un fotón de longitud de onda desconocida ioniza al átomo que emite un electrón con una velocidad de 1.03×10^6 m s^{-1}. Calcular la longitud de onda de la radiación incidente.

11.7 (b) La energía que se requiere para la ionización de un cierto átomo es 5.12 aJ. La absorción de un fotón de longitud de onda desconocida ioniza al átomo que emite un electrón con una velocidad de 345 km s^{-1}. Calcular la longitud de onda de la radiación incidente.

11.8 (a) La velocidad de un cierto protón es 4.5×10^5 m s^{-1}. Si la incertidumbre en su momento tiene que ser reducida un 0.0100 %, ¿qué incertidumbre debe ser tolerada en su posición?

11.8 (b) La velocidad de un cierto electrón es 995 km s^{-1}. Si la incertidumbre en su momento tiene que ser reducida un 0.0100 %, ¿qué incertidumbre debe ser tolerada en su posición?

11.9 (a) Calcular la energía por fotón y la energía por mol de fotones para la radiación de longitud de onda de: (a) 600 nm (roja), (b) 550 nm (amarilla), (c) 400 nm (azul).

11.9 (b) Calcular la energía por fotón y la energía por mol de fotones para la radiación de longitud de onda de: (a) 200 nm (ultravioleta), (b) 50 pm (rayos X), (c) 1.00 cm (microondas).

11.10 (a) Calcular la velocidad a la que un átomo de H estacionario podría ser acelerado si absorbiera uno de los fotones del Ejercicio 11.9a.

11.10 (b) Calcular la velocidad a la que un átomo de ^{4}He estacionario (masa 4.0026 u) podría ser acelerado si absorbiera uno de los fotones empleados en el Ejercicio 11.9b.

11.11 (a) Una luciérnaga de 5.0 g de masa emite luz roja (650 nm) con una potencia de 0.10 W totalmente hacia atrás. ¿A qué velocidad será acelerada después de 10 años si es liberado en el espacio libre y se supone que continua viviendo?

11.11 (b) Un vehículo espacial impulsado por fotones de 10.0 kg de masa emite radiación de 225 nm de longitud de onda con una potencia de 1.50 kW totalmente hacia atrás. ¿A qué velocidad será acelerado después de 10 años si es liberado en el espacio libre?

11.12 (a) Una lámpara de sodio emite luz amarilla (550 nm). ¿Cuántos fotones emite por segundo si su potencia es (a) 1.0 W, (b) 100 W?

11.12 (b) Un láser empleado en la lectura de CD emite luz roja de 700 nm de longitud de onda. ¿Cuántos fotones emite por segundo si su potencia es (a) 0.10 W, (b) 1.0 W?

11.13 (a) El máximo de emisión del sol se produce alrededor de 480 nm; estimar la temperatura de su superficie.

11.13 (b) El máximo de emisión de un hierro caliente en un horno de acero se produce alrededor de 1600 nm; estimar la temperatura del acero.

11.14 (a) La función de trabajo para el cesio metálico es 2.14 eV. Calcular la energía cinética y la velocidad de los electrones extraídos por luz de longitud de onda (a) 700 nm, (b) 300 nm.

11.14 (b) La función de trabajo para el rubidio metálico es 2.09 eV. Calcular la energía cinética y la velocidad de los electrones extraídos por luz de longitud de onda (a) 650 nm, (b) 195 nm.

11.15 (a) Calcular la magnitud del cuanto implicado en la excitación de (a) una oscilación electrónica de período 1.0 fs, (b) una vibración molecular de período 10 fs, (c) un péndulo de período 1.0 s. Expresar los resultados en joules y kilojoules por mol.

11.15 (b) Calcular la magnitud del cuanto implicado en la excitación de (a) una oscilación electrónica de período 2.5 fs, (b) una vibración molecular de período 2.21 fs, (c) una rueda de balanza de período 1.0 ms. Expresar los resultados en juoles y kilojoules por mol.

11.16 (a) Calcular la longitud de onda de de Broglie de (a) una masa de 1.0 g que viaja a 1.0 cm s^{-1}, (b) la misma masa viajando a 100 km s^{-1}, (c) un átomo de He que viaja a 1000 m s^{-1} (velocidad típica a temperatura ambiente).

11.16 (b) Calcular la longitud de onda de de Broglie de un electrón acelerado desde el reposo por una diferencia de potencial de (a) 100 V, (b) 1.0 kV, (c) 100 kV.

11.17 (a) Calcular la incertidumbre mínima en la velocidad de una pelota de 500 g de masa de la que se sabe que está dentro de un radio de 10 μm de un cierto punto de un bate. ¿Cuál es la incertidumbre mínima en la posición de una bala de 5.0 g de masa de la que se sabe que tiene una velocidad comprendida entre 350.000 01 m s^{-1} y 350.000 00 m s^{-1}?

11.17 (b) Un electrón está confinado en una región lineal de longitud del mismo orden que el diámetro de un átomo (alrededor de 100 pm). Calcular las incertidumbres mínimas en su posición y velocidad.

11.18 (a) En un experimento fotoelectrónico de rayos X, un fotón de 150 pm de longitud de onda extrae un electrón desde la capa interna de un átomo y sale con una velocidad de 2.14×10^{7} m s^{-1}. Calcular la energía de enlace del electrón.

11.18 (b) En un experimento fotoelectrónico de rayos X, un fotón de 121 pm de longitud de onda extrae un electrón desde la capa interna de un átomo y sale con una velocidad de 5.69×10^{7} m s^{-1}. Calcular la energía de enlace del electrón.

Problemas

Problemas numéricos

11.1 La distribución de Planck da la energía en un intervalo $d\lambda$ de longitudes de onda a la longitud de onda λ. Calcular la densidad de energía en el intervalo de 650 nm a 655 nm dentro de una cavidad de volumen 100 cm^3 cuando su temperatura es (a) 25°C, (b) 3000°C.

11.2 La longitud de onda del máximo de emisión desde un agujero del tamaño de una aguja en un recipiente calentado eléctricamente fue determinada a varias temperaturas con los resultados dados en la tabla adjunta. Deducir el valor de la constante de Planck.

θ/°C	1000	1500	2000	2500	3000	3500
λ_{max}/nm	2181	1600	1240	1035	878	763

11.3 Escribir un programa de ordenador (o usar *software* matemático) para evaluar la distribución de Planck a cualquier temperatura y longitud de onda o frecuencia. Añadirle una rutina que evalúe integrales para la densidad de energía de la radiación entre dos funciones de onda. Emplear el programa para calcular la densidad de energía total en la re-

gión visible (desde 600 nm hasta 350 nm) para un cuerpo negro que se halla (a) 100°C, (b) 500°C, (c) 700 K. ¿Cuáles serían los valores clásicos para estas temperaturas?

11.4 La frecuencia de Einstein se expresa a menudo en función de una temperatura equivalente θ_E, donde $\theta_E = h\nu/k$. Comprobar que θ_E tiene dimensiones de temperatura y expresar el criterio para la validez de la forma de temperatura elevada de la ecuación de Einstein en función de dicha temperatura. Evaluar θ_E para (a) el diamante, para el que $\nu = 4.65 \times 10^{13}$ Hz y (b) para el cobre, para el que $\nu = 7.15 \times 10^{12}$ Hz. ¿Qué fracción del valor de la capacidad calorífica de Dulong y Petit alcanza cada una de las sustancias a 25°C?

11.5 La función de onda del estado fundamental de una partícula confinada en una caja monodimensional de longitud L es

$$\psi = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi x}{L}\right)$$

Suponer que la caja tiene 10.0 mm de longitud. Calcular la probabilidad de que la partícula esté (a) entre $x = 4.95$ mm y 5.05 mm, (b) entre $x = 1.95$ mm y 2.05 mm, (c) en el tercio central de la caja.

11.6 La función de onda del estado fundamental de un átomo de hidrógeno es

$$\psi = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-r/a_0}$$

donde $a_0 = 53$ pm (el radio de Bohr). (a) Calcular la probabilidad de que el electrón se encuentre en algún lugar dentro de una esfera pequeña de radio 1.0 pm centrada en el núcleo. (b) Suponer ahora que la misma esfera se coloca a $r = a_0$. ¿Cuál es la probabilidad de que el electrón se encuentre en su interior?

Problemas teóricos

11.7 Derivar la ley de Wien, de que $\lambda_{max}T$ es una constante, a partir de la distribución de Planck y deducir una expresión para la constante.

11.8 Normalizar las siguientes funciones de onda: (a) sen $(n\pi x/L)$ en el intervalo $0 \leq x \leq L$, (b) una constante en el intervalo $-L \leq x \leq L$, (c) $e^{-r/a}$ en el espacio tridimensional, (d) $x\,e^{-r/2a}$ en el espacio tridimensional. *Sugerencia:* el elemento de volumen en tres dimensiones es $d\tau = r^2\, dr \operatorname{sen}\theta\, d\theta\, d\phi$, con $0 \leq r < \infty$, $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \phi \leq 2\pi$. En el Ejemplo 11.6 aparece una integral útil.

11.9 Dos funciones de onda de estado excitado (no normalizadas) del átomo de H son (a) $\psi = (2 - r/a_0)\, e^{-r/2a_0}$, (b) $\psi = r \operatorname{sen}\theta \cos\phi\, e^{-r/2a_0}$. Normalizar ambas funciones a 1.

11.10 Identificar cuál de las siguientes funciones son funciones propias del operador d/dx: (a) e^{ikx}, (b) $\cos kx$, (c) k, (d) kx, (e) $e^{-\alpha x^2}$. Dar el correspondiente valor propio cuando corresponda.

11.11 Determinar cuáles de las siguientes funciones son funciones propias del operador inversión i (que tiene el efecto de hacer el cambio $x \to -x$): (a) $x^3 - kx$, (b) $\cos kx$, (c) $x^2 + 3x - 1$. Establecer el valor del valor propio de i cuando sea relevante.

11.12 ¿Cuáles de las funciones del Problema 11.10 son (a) también funciones propias de d^2/dx^2 y (b) sólo funciones propias de d^2/dx^2? Dar los valores propios cuando corresponda.

11.13 Una partícula está en un estado descrito por la función de onda

$$\psi = (\cos\chi)e^{ikx} + (\operatorname{sen}\chi)e^{-ikx}$$

donde χ es un parámetro. ¿Cuál es la probabilidad de que la partícula se encuentre con un momento lineal (a) $+k\hbar$, (b) $-k\hbar$? (c) ¿Qué forma tendría la función de onda si se tuviera el 90 % de certeza de que la partícula tuviese un momento lineal $+k\hbar$?

11.14 Evaluar la energía cinética de la partícula descrita con la función de onda dada en el Problema 11.13.

11.15 Calcular el momento lineal promedio de una partícula descrita por las siguientes funciones de onda: (a) e^{ikx}, (b) $\cos kx$, (c) $e^{-\alpha x^2}$, si en todas ellas x recorre el intervalo de $-\infty$ a $+\infty$.

11.16 Evaluar los valores esperados de r y r^2 para el átomo de hidrógeno con las funciones de onda dadas en el Problema 11.9.

11.17 Calcular (a) la energía potencial media y (b) la energía cinética media de un electrón en el estado fundamental de un átomo hidrogenoide.

11.18 Escribir un programa de ordenador, o usar *software* matemático, que construya superposiciones de funciones coseno y explore como la función de onda se hace más localizada al ser incluidos más componentes. Incluir rutinas que determinen la probabilidad de que un cierto momento sea observado. Si se dibuja la superposición (la cual debería hacerse), colocar $x = 0$ en el centro de la pantalla y construir la superposición allí. Incluir una rutina que evalúe la posición cuadrática media del paquete, $\langle x^2 \rangle^{1/2}$.

11.19 Determinar el conmutador (esto es, el valor de $\hat{\Omega}_1\hat{\Omega}_2 - \hat{\Omega}_2\hat{\Omega}_1$) de los operadores (a) d/dx y x, (b) d/dx y x^2, (c) a y a^+, donde $a = (x + ip)/2^{1/2}$ y $a^+ = (x - ip)/2^{1/2}$.

Problemas adicionales suministrados por Carmen Giunta y Charles Trapp

11.20 Demostrar explícitamente que la distribución de Planck se reduce a la ley de Rayleigh-Jeans a longitudes de onda elevadas.

11.21 La temperatura de la superficie del sol es aproximadamente 5800 K. Suponiendo que el ojo humano evolucionó para ser más sensible a la longitud de onda de la luz correspondiente al máximo de la distribución de energía radiante del sol, determinar el color de la luz a la que el ojo es más sensible.

11.22 La energía solar choca con la parte alta de la atmósfera de la Tierra a una velocidad de 343 W m^{-2}. Cerca del 30 % de esta energía es reflejada directamente hacia el espacio por la atmósfera de la Tierra. El sistema Tierra-atmósfera absorbe la energía restante y la vuelve a irra-

diar hacia el espacio como radiación de cuerpo negro. ¿Cuál es la temperatura media de cuerpo negro de la Tierra? ¿Cuál es la longitud de onda de la radiación de cuerpo negro más abundante de la Tierra?

11.23 Una estrella demasiado pequeña y fría para brillar ha sido encontrada por B.R. Oppenheimer, S. Kulkarni, K. Matthews y T. Nakajima [*Science* **270**, 1478, (1995)]. El espectro del objeto muestra la presencia de metano que, de acuerdo con los autores, no existiría a temperaturas superiores a 1000 K. La masa del objeto, determinada por su efecto gravitacional sobre una estrella acompañante, es aproximadamente 20 veces la masa de Júpiter. Con esta masa, sería muy extraño que el objeto se formara como un planeta; por lo tanto, es considerada como una estrella enana marrón. (a) A partir de los datos disponibles, evaluar la estabilidad del metano a temperaturas superiores de los 1000 K. (b) ¿Cuál es λ_{max} para esta estrella? (c) ¿Cuál es la densidad de energía y excitancia de esta estrella relativa a la del sol (6000 K)? (d) Para determinar si la estrella podría brillar, estimar la fracción de la densidad de energía de la estrella que aparece en la parte visible del espectro.

11.24 Max Planck fue el primero que determinó la constante de Boltzmann, *k*, y el valor de la constante conocida ahora con su nombre a partir de los datos experimentales de la radiación del cuerpo negro. Calcular valores para *k* y *h* a partir de los siguientes datos. La excitancia, $\mathcal{M}$, de una superficie de área 1.000 m^2 a 2000 K es 904.48 kW; a esta temperatura $\lambda_{max} = 1.451 \times 10^{-6}$ m. *Sugerencia:* obtener λ_{max} a partir de la distribución de Planck diferenciando con respecto a λ.

12 Teoría cuántica: técnicas y aplicaciones

Movimiento de traslación

12.1 Partícula en una caja
12.2 Movimiento en dos dimensiones
12.3 Efecto túnel

Movimiento de vibración

12.4 Niveles de energía
12.5 Funciones de onda

Movimiento de rotación

12.6 Rotación en dos dimensiones
12.7 Rotación en tres dimensiones
12.8 Spin

Ideas clave

Lecturas adicionales

Ejercicios

Problemas

Para poder hallar las propiedades de los sistemas utilizando la mecánica cuántica necesitamos la ecuación de Schrödinger apropiada. Este capítulo presenta la base de las soluciones para los tres tipos de movimiento básicos: traslación, vibración y rotación. Veremos que sólo son aceptables ciertas funciones de onda y sus correspondientes energías. En esta línea, la cuantización surge como una consecuencia natural de la ecuación y de las condiciones impuestas sobre ella. Las soluciones ponen de manifiesto algunos hechos relacionados con el comportamiento de las partículas que son no clásicos y, por tanto, resultan sorprendentes, destacando su habilidad para penetrar o atravesar regiones donde la física clásica les prohibiría ubicarse. También encontraremos una propiedad del electrón, su spin, que no tiene ninguna contrapartida clásica.

Los tres modos básicos de movimiento –traslación (movimiento a través del espacio), vibración y rotación– juegan un papel importante en química ya que son formas que tienen las moléculas de almacenar energía. Moléculas en fase gas, por ejemplo, realizan movimientos de traslación y sus energías cinéticas son una contribución a la energía interna total de la muestra. Las moléculas también pueden almacenar energía como energía cinética rotacional y las transiciones entre sus estados de energía de rotación se pueden observar utilizando la espectroscopia. La energía también se almacena como energía vibracional y las transiciones entre estados vibracionales son las responsables de la aparición de espectros infrarrojos.

Movimiento de traslación

La descripción mecanocuántica del movimiento libre en una dimensión fue introducida en la Sección 11.5. Vimos allí que la ecuación de Schrödinger era

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \tag{1a}$$

o, en forma abreviada

$$H\psi = E\psi \qquad H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} \tag{1b}$$

La solución general es

$$\psi_k = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \qquad E_k = \frac{k^2\hbar^2}{2m} \tag{2}$$

Obsérvese que ahora estamos etiquetando tanto las funciones de onda como las energías (esto es, las funciones propias y los valores propios de H) con el índice k. Se puede verificar que estas funciones son soluciones sustituyendo ψ_k en la parte izquierda de la Ec. 1*a* y comprobando que el resultado es igual a $E_k\,\psi_k$. En este caso, todos los valores de k y, por lo tanto, todos los valores de la energía, están permitidos. El resultado obtenido muestra que la energía de traslación de la partícula libre no está cuantizada.

Vimos en la Sección 11.5c que una función de onda de la forma e^{ikx} describe una partícula con momento lineal $p_x = +k\hbar$, correspondiente al movimiento hacia las x positivas (hacia la derecha), y que una función de onda de la forma e^{-ikx} describe una partícula con el mismo valor del momento lineal, pero desplazándose hacia las x negativas (hacia la izquierda). Esto es, e^{ikx} es una función propia del operador $\hat{p}_x$ con valor propio $+k\hbar$ y e^{-ikx} es una función propia con valor propio $p_x = -k\hbar$. En ambos estados, $|\psi|^2$ es independiente de x, lo que implica que la posición de una partícula es completamente impredecible. Esta conclusión es consistente con el principio de incertidumbre ya que, si el momento está completamente especificado, no se puede fijar la posición (los operadores $\hat{x}$ y $\hat{p}_x$ no conmutan, Sección 11.5e).

12.1 Partícula en una caja

En esta sección, consideraremos el problema de la **partícula en una caja**, en el que una partícula de masa m está confinada entre dos paredes a $x = 0$ y $x = L$. En un **pozo cuadrado infinito**, la energía potencial vale cero dentro de la caja pero alcanza bruscamente el valor infinito en las paredes (Fig. 12.1). Esta energía potencial es una idealización de la energía potencial de una molécula en fase gas que es libre de moverse en un recipiente monodimensional.

(a) La ecuación de Schrödinger

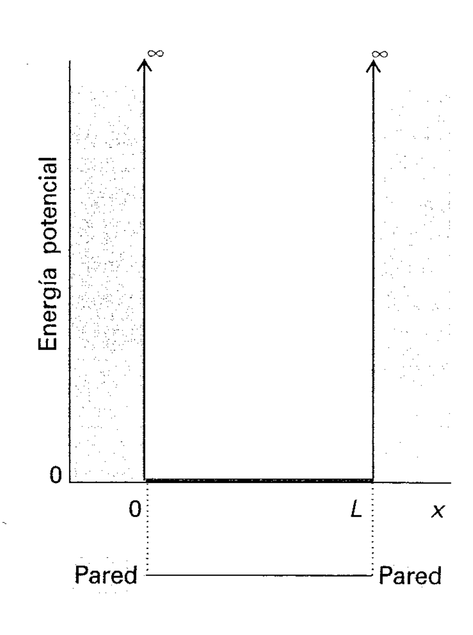
La ecuación de Schrödinger para la región dentro de las paredes (donde $V = 0$) es la misma que la de la partícula libre (Ec. 1), por lo que las soluciones generales dadas por la Ec. 2 también serán válidas. Es conveniente escribirlas como[1]

$$\psi_k(x) = C\,\text{sen}\,kx + D\cos kx \qquad E_k = \frac{k^2\hbar^2}{2m} \tag{3}$$

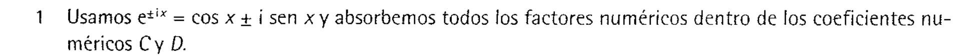
(b) Soluciones aceptables

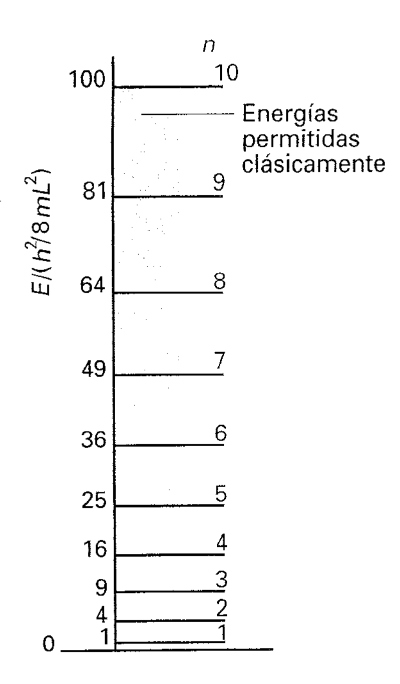
Para una partícula libre, cualquier valor de E_k corresponde a una solución aceptable. Sin embargo, cuando la partícula está confinada dentro de una región, las funciones de onda aceptables deben satisfacer ciertas **condiciones de contorno**, o condiciones de la función en determinadas posiciones. Físicamente para la partícula es imposible disponer de una energía potencial infinita, por lo que las funciones de onda deben valer cero cuando V se haga infinito, para $x < 0$ y $x > L$. La continuidad de la función de onda requiere que se anule justo dentro del pozo en $x = 0$ y $x = L$. Es decir, las condiciones de contorno serán $\psi_k(0) = 0$ y $\psi_k(L) = 0$.

Consideremos la pared en $x = 0$. Según la Ec. 3, $\psi(0) = D$ (ya que sen 0 = 0 y cos 0 = 1). Pero puesto que $\psi(0) = 0$ debemos tener $D = 0$. De ello resulta que la función de onda debe tener la forma $\psi_k(x) = C\,\text{sen}\,kx$. El valor de ψ en la otra pared (en $x = L$) es $\psi_k(L) = C\,\text{sen}\,kL$, que también debe ser cero. Tomando $C = 0$ daría $\psi_k(x) = 0$ para toda x, lo que entraría en conflicto con la interpretación de Born (la partícula debe estar en alguna par-



12.1 Partícula en una región unidimensional con paredes impenetrables. Su energía potencial vale cero entre $x = 0$ y $x = L$ y se hace infinito en el momento en que la partícula toca las paredes.


1 Usamos $e^{\pm ix} = \cos x \pm i\,\text{sen}\,x$ y absorbemos todos los factores numéricos dentro de los coeficientes numéricos C y D.



12.2 Niveles de energía permitidos para una partícula en una caja. Nótese que los niveles de energía aumentan como n^2 y que su separación aumenta al aumentar el número cuántico.

te). Por lo tanto, kL debe ser elegido de manera que sen $kL = 0$, igualdad que se satisface si

$$kL = n\pi \qquad n = 1, 2, \ldots \tag{4}$$

Se omite el valor de $n = 0$, ya que implica $k = 0$ y $\psi_k(x) = 0$ en cualquier lugar (puesto que sen $0 = 0$), que de nuevo es inaceptable; los valores negativos de n solamente cambian el signo de sen kL (ya que sen $(-x) = -$ sen x). Por lo tanto, las funciones de onda son

$$\psi_n(x) = C \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L} \qquad n = 1, 2, \ldots \tag{5}$$

(En este punto empezamos a etiquetar las soluciones con el índice n en lugar de k.) Puesto que k y E_k están relacionadas por la Ec. 3, la energía de la partícula está limitada a los valores

$$E_n = \frac{(n\pi/L)^2\hbar^2}{2m} = \frac{n^2h^2}{8mL^2} \qquad n = 1, 2, \ldots \tag{6}$$

Vemos que la energía de la partícula está cuantizada y que la cuantización surge de las condiciones de contorno que debe satisfacer ψ para ser una función de onda aceptable. Ésta es una conclusión general: *la necesidad de satisfacer las condiciones de contorno implica que sólo sean aceptables ciertas funciones de onda, lo que obliga a los observables a tener valores discretos.* Más aún, sólo ha sido cuantizada la energía; en breve veremos que otros observables físicos también estarán cuantizados.

(c) Normalización

Antes de discutir la solución con más detalle, se completará la deducción de las funciones de onda (que son reales, es decir, no contienen el número i) calculando la constante de normalización (aquí escrita como C). Para ello, buscamos el valor de C que hace que la integral de ψ^2 sobre todo el espacio accesible para la partícula (desde $x = 0$ hasta $x = L$) sea igual a 1:[2]

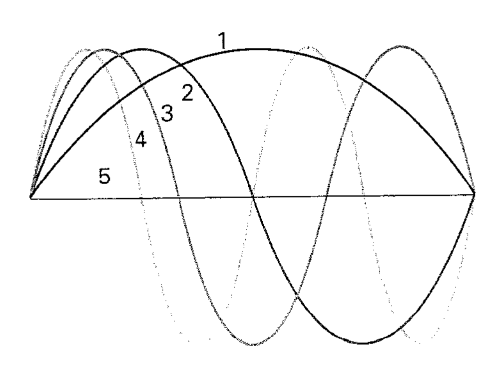
$$\int_0^L \psi^2\,dx = C^2 \int_0^L \operatorname{sen}^2 \frac{n\pi x}{L}\,dx = C^2 \times \tfrac{1}{2}\,L = 1, \qquad \text{por lo que } C = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2}$$

para todo n. Por lo tanto, la solución completa al problema es

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8mL^2} \qquad n = 1, 2, \ldots$$

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \qquad \text{para } 0 \le x \le L \tag{7}$$

Las energías y las funciones de onda están etiquetadas con el "número cuántico" n. Un **número cuántico** es un número entero (en algunos casos, como se verá, podrá ser un número semientero) que indica el estado del sistema. Para la partícula en una caja existen un número infinito de soluciones aceptables y el número cuántico n especifica una en particular (Fig. 12.2). Además de actuar como una etiqueta, un número cuántico a menudo puede servir para calcular la energía correspondiente al estado y escribir de forma explícita la función de onda (en el ejemplo presente, usando la información de la Ec. 7).



12.3 Cinco primeras funciones de onda normalizadas de una partícula en una caja. Cada función de onda es una onda estacionaria y las funciones sucesivas poseen media onda más y por lo tanto una longitud de onda más corta.

(d) Propiedades de las soluciones

La Figura 12.3 muestra algunas de las funciones de onda de la partícula en una caja: son todas ellas funciones seno con la misma amplitud pero con diferente longitud de onda. Con una ojeada a estas imágenes es fácil averiguar el origen de la cuantización: cada función de onda

2 Para evaluar la integral, usaremos la siguiente integral indefinida:

$$\int \operatorname{sen}^2 ax\,dx = \tfrac{1}{2}x - \tfrac{1}{4a} \operatorname{sen} 2ax + \text{constante}$$

es una onda estacionaria y, para ajustarse dentro de la caja, funciones de onda consecutivas deben poseer media longitud de onda adicional. La reducción de la longitud de onda está asociada con una curvatura más pronunciada de la función de onda y, por tanto, con un aumento de la energía cinética de la partícula. Nótese que el número de nodos (puntos de la función de onda *que se anulan*) también aumenta al aumentar n y que la función de onda ψ_n tiene $n - 1$ nodos. Aumentando el número de nodos entre las paredes de una separación dada aumenta la curvatura promedio de la función de onda y por tanto la energía cinética de la partícula.

Ejemplo 12.1 Deducción de las energías de la partícula en una caja

Deducir los niveles de energía de la partícula en una caja a partir de la relación de de Broglie y de las condiciones de contorno de la función de onda.

Método Nótese que, como muestra la Figura 12.3, para ajustarse dentro de la caja las funciones de onda sucesivas poseen media longitud de onda más. Por lo tanto, lo primero que debemos hacer es encontrar una expresión para las longitudes de onda permitidas. Para convertir las longitudes de onda permitidas en energías, usamos la relación de de Broglie para expresar la longitud de onda como un momento lineal, lo que permite usar la expresión de la energía cinética en función del momento para encontrar el valor de las energías permitidas.

Respuesta Las longitudes de onda permitidas satisfacen

$$L = n \times \tfrac{1}{2}\lambda \qquad n = 1, 2, \ldots$$

y por lo tanto

$$\lambda = \frac{2L}{n} \qquad n = 1, 2, \ldots$$

De acuerdo con la relación de de Broglie, estas longitudes de onda corresponden a los momentos

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{nh}{2L}$$

La partícula solamente posee energía cinética dentro de la caja (donde $V = 0$), por lo que las energías permitidas serán

$$E_n = \frac{p^2}{2m} = \frac{n^2h^2}{8mL^2}$$

como ya se han obtenido con anterioridad de una manera más formal.

Autoevaluación 12.1 ¿Cuál es el valor medio del momento lineal de la partícula en una caja con número cuántico n?

[$\langle p \rangle = 0$]

El momento lineal de la partícula en una caja no está bien definido ya que la función de onda sen kx es una onda estacionaria y, como el ejemplo del cos kx tratado en la Sección 11.5d, no es una función propia del operador momento lineal. Sin embargo, cada función de onda es una superposición de funciones propias del momento:

$$\psi_n = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) = \frac{1}{2\mathrm{i}}\left(\frac{2}{L}\right)^{1/2}(\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} - \mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx}) \qquad k = \frac{n\pi}{L} \tag{8}$$

De ahí resulta que la medida del momento lineal dará el valor $+k\hbar$ para la mitad de las medidas del momento y $-k\hbar$ para la otra mitad. Esta detección de direcciones opuestas del movimiento con igual probabilidad es la versión de la mecánica cuántica de la imagen clá-

sica de una partícula en una caja rebotando en las paredes y que, durante un cierto período de tiempo, invierte la mitad del tiempo viajando hacia la izquierda y la otra mitad viajando hacia la derecha.

Puesto que n no puede valer cero, el valor más bajo de la energía que puede tener la partícula no es cero (como habría permitido la mecánica clásica para una partícula estacionaria) siendo

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} \tag{9}$$

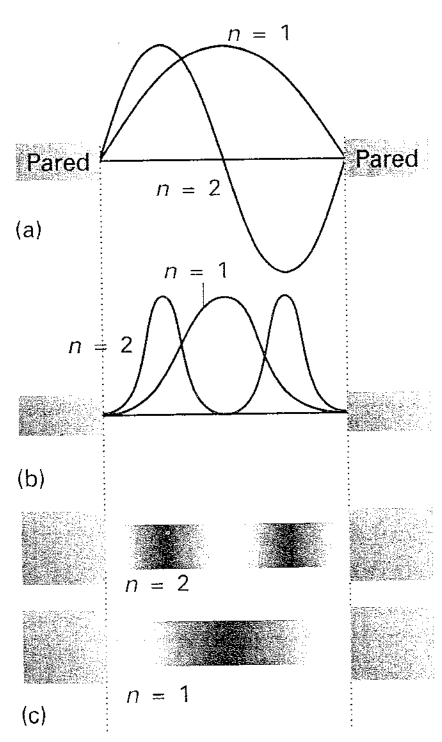
Este valor más bajo e inamovible de la energía recibe el nombre de **energía del punto cero.**

El origen físico de la energía del punto cero se puede entender de dos maneras. En primer lugar, el principio de incertidumbre requiere que una partícula posea energía cinética si está confinada en una región finita: la posición de la partícula no está completamente definida, por lo que su momento no puede valer cero y, por tanto, tendrá energía cinética no nula. En segundo lugar, si la función de onda ha de anularse en las paredes, pero debe ser no nula, continua y suave en cualquier punto dentro de la caja, debe ser curvada y la curvatura en una función de onda está asociada a la posesión de energía cinética.

La separación entre los niveles de energía adyacentes con números cuánticos n y $n + 1$ vale

$$E_{n+1} - E_n = \frac{(n+1)^2h^2}{8mL^2} - \frac{n^2h^2}{8mL^2} = (2n+1)\frac{h^2}{8mL^2} \tag{10}$$

Esta separación decrece al aumentar la longitud de la caja y llega a tener un valor muy pequeño cuando la caja adquiere dimensiones macroscópicas. La separación de los niveles adyacentes se hace nula cuando las paredes están infinitamente separadas. Los átomos y moléculas que se mueven libremente en recipientes de tamaño usual en los laboratorios deben ser tratados como si su energía de traslación no estuviera cuantizada. La energía de traslación de las partículas libres (aquellas que no están confinadas por paredes) no está cuantizada.



12.4 (a) Las dos primeras funciones de onda, (b) las distribuciones de probabilidad correspondientes y (c) una representación de la distribución de probabilidad mediante la oscuridad del sombreado.

Ilustración

Para un recipiente de longitud $L = 1.0$ nm, $h^2/8m_eL^2 = 6.0 \times 10^{-20}$ J. Por lo tanto, la energía del punto cero vale $E_1 = 6.0 \times 10^{-20}$ J (correspondiente a 0.37 eV). La energía mínima de excitación viene dada por la Ec. 10 con $n = 1$ y vale $3E_1$, o 1.8×10^{-19} J, que corresponde a 1.1 eV.

Autoevaluación 12.2 Estimar el valor típico de la energía de excitación nuclear calculando la primera excitación de la energía de un protón confinado en una pozo cuadrado infinito unidimensional de longitud aproximadamente igual al diámetro del núcleo (1 fm).

[0.6 GeV]

La densidad de probabilidad para una partícula en una caja viene dada por

$$\psi^2(x) = \frac{2}{L}\,\text{sen}^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \tag{11}$$

Esta densidad de probabilidad varía con la posición dentro de la caja. Es patente la falta de uniformidad cuando n es pequeño (Fig. 12.4), pero $\psi^2(x)$ se hace más uniforme al aumentar n. La distribución a elevados valores del número cuántico refleja el resultado clásico de que una partícula que rebota entre las paredes está el mismo tiempo, en promedio, en todos los puntos. Este resultado cuántico, que se acerca a la predicción clásica a valores elevados de los números cuánticos, es una ilustración del **principio de correspondencia**, que establece que la mecánica clásica emerge de la mecánica cuántica cuando los números cuánticos alcanzan valores elevados.

Ejemplo 12.2 Uso de las soluciones de la partícula en una caja

¿Cuál es la probabilidad, P, de localizar al electrón entre $x = 0$ (la parte izquierda del eje) y $x = 0.2$ nm en su estado de energía fundamental en una caja de longitud 1.0 nm?

Método El valor de $\psi^2\,dx$ es la probabilidad de encontrar la partícula en una pequeña región dx localizada en x; por lo tanto, la probabilidad total de encontrar al electrón en la región especificada es la integral de $\psi^2\,dx$ sobre esta región. La función de onda del electrón viene dada por la Ec. 7 con $n = 1$.

Respuesta La probabilidad de encontrar a la partícula en una región entre $x = 0$ y $x = l$ es

$$P = \frac{2}{L}\int_0^l \text{sen}^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = \frac{l}{L} - \frac{1}{2n\pi}\,\text{sen}\left(\frac{2n\pi l}{L}\right)$$

Con lo cual, para $n = 1$ y $l = 0.2$ nm, da $P = 0.05$.

Comentario El resultado corresponde a una probabilidad de 1 sobre 20 de encontrar al electrón en la región. Al hacerse n infinito, el término del seno, que está multiplicado por $1/n$, no contribuye al valor de P obteniéndose el resultado clásico, $P = l/L$.

Autoevaluación 12.3 Calcular la probabilidad de que una partícula en el estado con $n = 1$ se encuentre entre $x = 0.25L$ y $x = 0.75L$ en una caja de longitud L (con $x = 0$ en la pared de la izquierda).

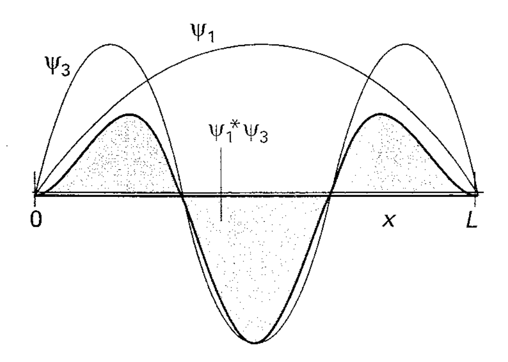
[0.82]

(e) Ortogonalidad y notación bracket

Una propiedad de las funciones de onda, ya mencionada en la *Justificación 11.2*, puede ser ilustrada ahora con más detalle. Dos funciones de onda son **ortogonales** si la integral de su producto se anula. Concretamente, las funciones ψ_n y $\psi_{n'}$ son ortogonales si

$$\int \psi_n^* \psi_{n'}\, d\tau = 0 \qquad (12a)$$

donde la integración se realizada sobre todo el espacio. Una característica general de la mecánica cuántica es que funciones de onda correspondientes a diferentes energías son ortogonales; por lo tanto, podemos estar seguros de que todas las funciones de onda de la partícula en una caja son mutuamente ortogonales.



12.5 Dos funciones de onda son ortogonales si la integral de su producto es cero. Aquí, el cálculo de la integral se ilustra gráficamente para dos funciones de onda de una partícula en un pozo cuadrado. La integral es igual al área total bajo la gráfica del producto y vale cero.

Ilustración

Podemos verificar la ortogonalidad de las funciones de onda de la partícula en una caja con $n = 1$ y $n = 3$ (Fig. 12.5):

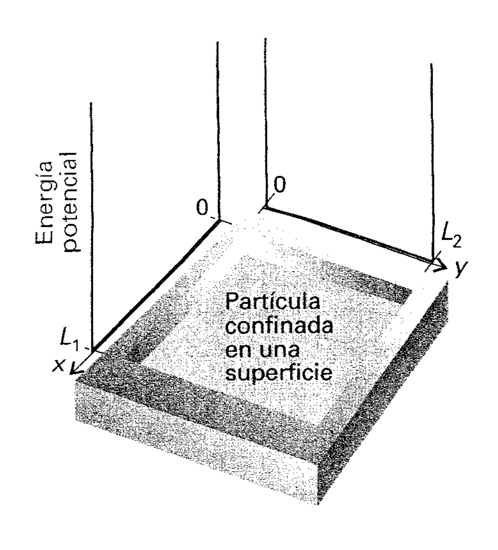
$$\int_0^L \psi_1^*\psi_3\, dx = \frac{2}{L}\int_0^L \text{sen}\left(\frac{\pi x}{L}\right)\text{sen}\left(\frac{3\pi x}{L}\right) dx = 0$$

a partir de las propiedades generales sobre las integrales de las funciones trigonométricas.

La integral en la Ec. 12*a* se escribe a menudo

$$\langle n|n'\rangle = 0 \qquad (n' \neq n) \qquad (12b)$$

Esta **notación bracket de Dirac** es mucho más abreviada que escribir completamente la integral del producto. Introduce las palabras 'bra' y 'ket' en el lenguage de la mecánica cuántica. Así, el **bra** $\langle n|$ corresponde a la función de onda compleja conjugada de ψ_n y el **ket** $|n'\rangle$ corresponde a la función de onda $\psi_{n'}$. Cuando el bra y el ket se ponen juntos como en



12.6 Pozo cuadrado bidimensional. La partícula está confinada en un plano rodeada de paredes impenetrables. Al tocar las paredes, su energía potencial se hace infinita.

la Ec. 12*b*, se sobrentiende la integración sobre todo el espacio. De forma similar, la condición de normalización de la Ec. 11.20 se puede escribir como

$$\langle n|n\rangle = 1 \tag{13}$$

en notación bracket. Estas dos expresiones pueden ser combinadas en una única expresión:

$$\langle n|n'\rangle = \delta_{nn'} \tag{14}$$

donde $\delta_{nn'}$ es la **delta de Kronecker**, que vale 1 cuando $n = n'$ y cero cuando $n \neq n'$. Más adelante veremos más cosas sobre esta notación.

La propiedad de ortogonalidad es de gran importancia en mecánica cuántica ya que nos permitirá eliminar un gran número de integrales de los cálculos. La ortogonalidad juega un papel fundamental en la teoría del enlace químico (Capítulo 14) y en espectroscopia (Capítulo 17).

12.2 Movimiento en dos dimensiones

Ahora consideraremos la versión bidimensional de la partícula en una caja. La partícula está confinada en una superficie rectangular de longitud L_1 en la dirección de las x y L_2 en la dirección de las y; la energía potencial vale cero en toda la superficie excepto en las paredes, donde es infinita (Fig. 12.6). La función de onda es ahora una función de dos variables (x, y) y la ecuación de Schrödinger es

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}\right) = E\psi \tag{15}$$

Necesitamos resolver esta ecuación en derivadas *parciales*, que es una ecuación en varias variables.

(a) Separación de variables

Algunas ecuaciones en derivadas parciales se pueden simplificar mediante la **técnica de la separación de variables**, que divide la ecuación en dos o más ecuaciones diferenciales ordinarias, una para cada variable. El método es aplicable en nuestro caso, como se puede comprobar intentando encontrar una solución de la Ec. 15 escribiendo la función de onda como producto de dos funciones, una que sólo dependa de x y la otra sólo de y:

$$\psi(x,y) = X(x)Y(y) \tag{16}$$

La notación $X(x)$ $Y(y)$ recuerda que las dos funciones en que se ha factorizado la función de onda dependen sólo de x y sólo de y para X e Y, respectivamente. Veremos en la *Justificación 12.1* que con esta sustitución la Ec. 15 se separa en dos ecuaciones diferenciales ordinarias, una para cada coordenada:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2X}{dx^2} = E_X X \qquad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2Y}{dy^2} = E_Y Y \qquad E = E_X + E_Y \tag{17}$$

La cantidad E_X es la energía asociada con el movimiento de la partícula paralelo al eje de las x y E_Y es la asociada con el movimiento paralelo al eje de las y.

Justificación 12.1

El primer paso en la justificación de la separabilidad de la función de onda en producto de dos funciones X y Y es indicar que, debido a que X es independiente de y e Y es independiente de x, podemos escribir

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 XY}{\partial x^2} = Y\frac{d^2X}{dx^2} \qquad \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 XY}{\partial y^2} = X\frac{d^2Y}{dy^2}$$

Con lo que la Ec. 15 se convierte en

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(Y\frac{d^2X}{dx^2} + X\frac{d^2Y}{dy^2}\right) = EXY$$

Cuando ambos lados se dividen por XY, la ecuación resultante se puede reagrupar en

$$\frac{1}{X}\frac{d^2X}{dx^2} + \frac{1}{Y}\frac{d^2Y}{dy^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}$$

El primer término de la izquierda es independiente de y, por lo que si solamente variamos y, sólo puede variar el segundo término. No obstante, la suma de estos dos términos es una constante fijada por la parte derecha de la ecuación; así pues, el segundo término tampoco puede cambiar aunque variemos y. En otras palabras, el segundo término es una constante, que escribimos como $-2mE_Y/\hbar^2$. Por un argumento similar, el primer término es una constante cuando variamos x y la escribimos como $-2mE_X/\hbar^2$, de forma que $E = E_X + E_Y$. Entonces, podemos escribir

$$\frac{1}{X}\frac{d^2X}{dx^2} = -\frac{2mE_X}{\hbar^2} \qquad \frac{1}{Y}\frac{d^2Y}{dy^2} = -\frac{2mE_Y}{\hbar^2}$$

que se reagrupan en las dos ecuaciones diferenciales ordinarias (es decir, de una variable) dadas en la Ec. 17.

Cada una de las dos ecuaciones diferenciales ordinarias de la Ec. 17 coincide con la ecuación de Schrödinger para el pozo cuadrado unidimensional; por tanto, podemos adaptar el resultado de la Ec. 7 sin ningún nuevo cálculo:

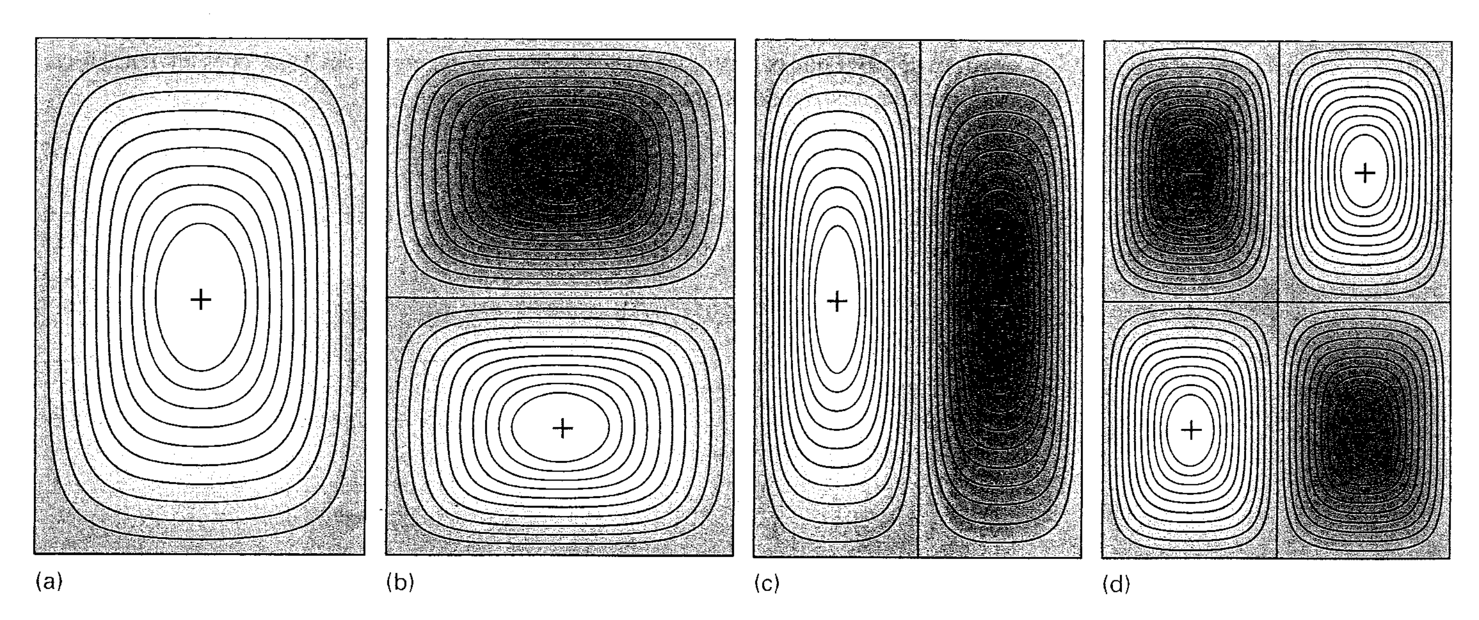
$$X_{n_1}(x) = \left(\frac{2}{L_1}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\left(\frac{n_1\pi x}{L_1}\right) \qquad Y_{n_2}(y) = \left(\frac{2}{L_2}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\left(\frac{n_2\pi y}{L_2}\right)$$

Debido a que $\psi = XY$ y $E = E_X + E_Y$, obtenemos

$$\psi_{n_1,n_2}(x, y) = \frac{2}{(L_1L_2)^{1/2}} \operatorname{sen}\left(\frac{n_1\pi x}{L_1}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{n_2\pi y}{L_2}\right) \qquad 0 \le x \le L_1,\ 0 \le y \le L_2$$

$$E_{n_1n_2} = \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2}\right)\frac{h^2}{8m} \tag{18}$$

con los números cuánticos que toman los valores $n_1 = 1, 2, \ldots$ y $n_2 = 1, 2, \ldots$ de forma independiente. Algunas de estas funciones están dibujadas en la Figura 12.7. Son las versiones bidimensionales de la función de onda que se muestra en la Figura 12.3. Obsérvese que



12.7 Funciones de onda para una partícula confinada en una caja bidimensional dibujadas como contornos de igual amplitud. (a) $n_1 = 1$, $n_2 = 1$, el estado de menor energía, (b) $n_1 = 1$, $n_2 = 2$, (c) $n_1 = 2$, $n_2 = 1$ y (d) $n_1 = 2$, $n_2 = 2$.

en este problema bidimensional son necesarios dos números cuánticos y que en la notación bracket de Dirac representamos los estados mediante el ket $|n_1, n_2\rangle$.

Una partícula en una caja tridimensional se puede tratar de la misma forma. Las funciones de onda tendrán otro factor (para la dependencia con z) y la energía tendrá un término adicional en n_3^2/L_3^2.

(b) Degeneración

Una propiedad interesante de las soluciones se obtiene cuando la superficie plana es cuadrada, en la que $L_1 = L$ y $L_2 = L$. Entonces la Ec. 18 se convierte en

$$\psi_{n_1 n_2}(x, y) = \frac{2}{L}\,\text{sen}\left(\frac{n_1 \pi x}{L}\right)\text{sen}\left(\frac{n_2 \pi y}{L}\right) \qquad E_{n_1 n_2} = (n_1^2 + n_2^2)\,\frac{h_2}{8mL^2} \tag{19}$$

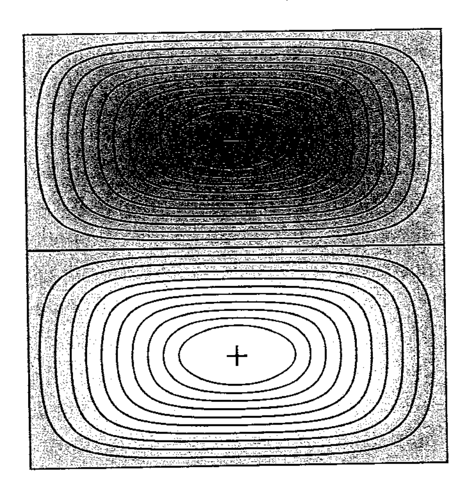
Considérense los casos $n_1 = 1$, $n_2 = 2$ y $n_1 = 2$, $n_2 = 1$:

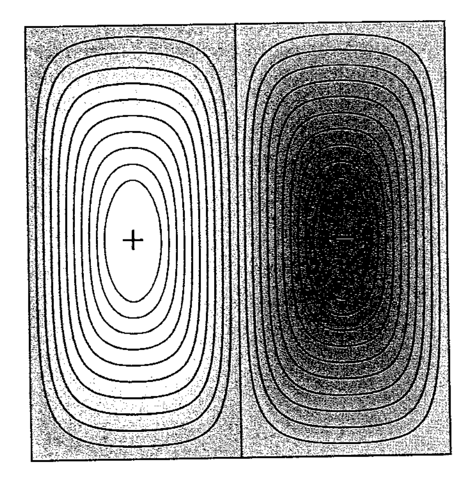
$$\psi_{1,2}(x, y) = \frac{2}{L}\,\text{sen}\left(\frac{\pi x}{L}\right)\text{sen}\left(\frac{2\pi y}{L}\right) \qquad E_{1,2} = \frac{5h_2}{8mL^2}$$

$$\psi_{2,1}(x, y) = \frac{2}{L}\,\text{sen}\left(\frac{2\pi x}{L}\right)\text{sen}\left(\frac{\pi y}{L}\right) \qquad E_{2,1} = \frac{5h_2}{8mL^2}$$

Vemos que funciones de onda diferentes corresponden a la misma energía, que es la condición llamada **degeneración**. En este caso, en que hay dos funciones de onda degeneradas, decimos que el nivel de energía $5(h^2/8mL^2)$ está "doblemente degenerado". Alternativamente, decimos que los estados $|1, 2\rangle$ y $|2, 1\rangle$ son degenerados.

La aparición de degeneración está relacionada con la simetría del sistema. La Figura 12.8 muestra los diagramas de contorno de las dos funciones degeneradas $\psi_{1,2}$ y $\psi_{2,1}$. Debido a que la caja es cuadrada, podemos convertir una función de onda en la otra simplemente por una rotación del plano de 90°. La conversión de una en otra por rotación de 90° no es posible cuando el plano no es cuadrado y $\psi_{1,2}$ y $\psi_{2,1}$ serán no degeneradas. Veremos muchos ejemplos de degeneración en las páginas siguientes (por ejemplo, en el átomo de hidrógeno) y todos ellos pueden ser analizados mediante las propiedades de simetría del sistema (ver Sección 15.4b).

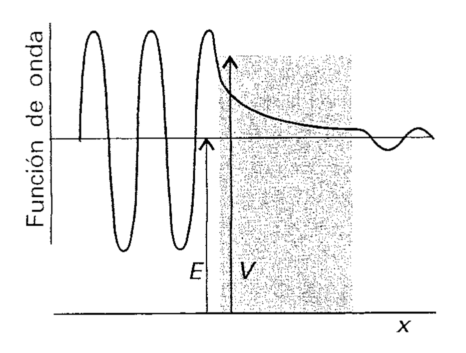




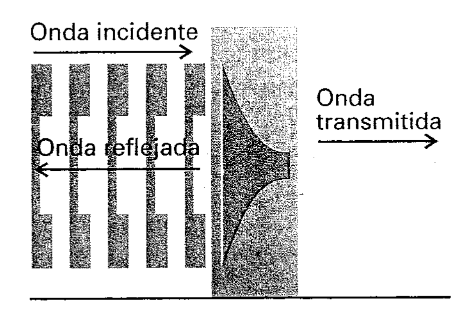
12.8 Funciones de onda de una partícula confinada en una superficie cuadrada. Nótese que una función de onda puede ser transformada en la otra mediante una rotación de 90° de la caja. Las dos funciones de onda corresponden a la misma energía. Degeneración y simetría están estrechamente relacionadas.

12.3 Efecto túnel

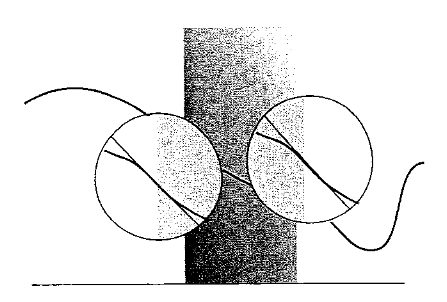
Si la energía potencial de una partícula no se hace infinita cuando está en las paredes del recipiente y $E < V$, la función de onda no decae bruscamente a cero. Si las paredes son delgadas (de manera que la energía potencial se anula de nuevo después de una distancia finita), la función de onda oscila dentro de la caja, varía suavemente dentro de la región que representa la pared y oscila de nuevo al otro lado de la pared fuera de la caja (Fig. 12.9). Así, la partícula puede ser encontrada fuera del recipiente incluso si, en términos de la me-



12.9 Una partícula incidente en una barrera desde la izquierda tiene una función de onda oscilante, pero dentro de la barrera no hay oscilaciones (para $E < V$). Si la barrera no es demasiado gruesa, la función de onda no se anulará en la cara opuesta y las oscilaciones empezarán de nuevo. (Sólo se muestra la componente real de la función de onda.)



12.10 Cuando una partícula incide en una barrera desde la izquierda, la función de onda consiste en una onda que representa el momento lineal hacia la derecha, una componente reflejada que representa el momento hacia la izquierda, una componente que varía pero no de forma oscilatoria dentro de la barrera y una onda (débil) que representa el movimiento hacia la derecha en la parte exterior de la barrera.



12.11 La función de onda y su pendiente deben ser continuas en los extremos de la barrera. Las condiciones de continuidad nos permiten conectar las funciones de onda en las tres zonas y así obtener relaciones entre los coeficientes que aparecen en las soluciones de la ecuación de Schrödinger.

cánica clásica, no hay suficiente energía para escapar. Esta salida por penetración a través de las zonas clásicamente prohibidas se llama **efecto túnel**.

La ecuación de Schrödinger se puede emplear para calcular la probabilidad túnel de una partícula de masa m que incide desde la izquierda sobre una barrera finita. En la parte izquierda de la barrera (para $x < 0$) la función de onda es la de una partícula con $V = 0$, por lo que, a partir de la Ec. 2, podemos escribir

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \qquad k\hbar = (2mE)^{1/2} \tag{20}$$

La ecuación de Schrödinger para la región que representa la barrera (para $0 \leq x \leq L$), donde la energía potencial es una constante V, es

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi \tag{21}$$

Consideraremos partículas que tengan $E < V$, de manera que $V - E$ sea positivo. Las soluciones generales de esta ecuación son

$$\psi = Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x} \qquad \kappa\hbar = \{2m(V - E)\}^{1/2} \tag{22}$$

como se puede verificar fácilmente diferenciando Y dos veces con respecto a x. El hecho que es importante anotar es que las dos exponenciales son ahora funciones *reales* (distintas de las funciones complejas y oscilatorias para la región con $V = 0$).[3] En la parte derecha de la barrera ($x > L$), donde de nuevo $V = 0$, las funciones de onda son

$$\psi = A'e^{ikx} + B'e^{-ikx} \qquad k\hbar = (2mE)^{1/2} \tag{23}$$

La función de onda completa para la partícula que incide desde la izquierda consiste en una onda incidente, una onda reflejada por la barrera, las amplitudes exponencialmente cambiantes dentro de la barrera y una onda oscilatoria representando la propagación de la partícula hacia la derecha después de conseguir pasar a través de la barrera por efecto túnel (Fig. 12.10). Las funciones de onda *aceptables* tienen que obedecer las condiciones establecidas en la Sección 11.4b. En particular, deben ser continuas en los extremos de la barrera (en $x = 0$ y $x = L$, recordando que $e^0 = 1$):

$$A + B = C + D \qquad Ce^{\kappa L} + De^{-\kappa L} = A'e^{ikL} + B'e^{-ikL} \tag{24}$$

Sus pendientes (sus primeras derivadas) deben ser también continuas allí (Fig. 12.11):

$$ikA - ikB = \kappa C - \kappa D \qquad \kappa Ce^{\kappa L} - \kappa De^{-\kappa L} = ikA'e^{ikL} - ikB'e^{-ikL} \tag{25}$$

Ahora tenemos cuatro ecuaciones para seis coeficientes desconocidos. Si las partículas son lanzadas hacia la barrera desde la izquierda, no podrá haber partículas viajando hacia la izquierda en la parte *derecha* de la barrera. Por lo tanto, podemos establecer que $B' = 0$, lo que elimina una incógnita más. No podemos establecer que $B = 0$ ya que algunas partículas pueden ser reflejadas por la barrera hacia valores negativos de las x.

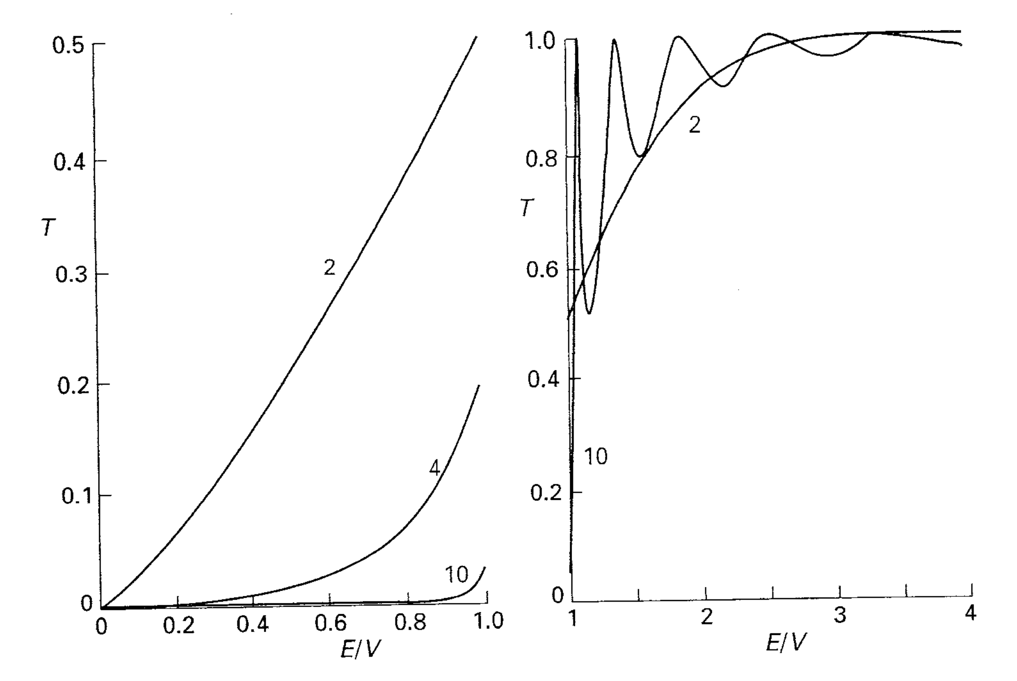
La probabilidad de que una partícula esté viajando hacia valores positivos de las x (hacia la derecha) en la parte izquierda de la barrera es proporcional a $|A|^2$ y la probabilidad de que esté viajando hacia la derecha en la parte derecha de la barrera será proporcional a $|A'|^2$. La razón de estas dos probabilidades se llama la **probabilidad de transmisión**, T. Después de algunos cálculos, encontramos

$$T = \left\{1 + \frac{(e^{\kappa L} - e^{-\kappa L})}{16\varepsilon(1 - \varepsilon)}\right\}^{-1} \tag{26}$$

donde $\varepsilon = E/V$. Esta función se representa en la Figura 12.12; se muestra también la probabilidad de transmisión para $E > V$. Para barreras grandes y anchas (de forma que $\kappa L \gg 1$), la Ec. 26 se simplifica

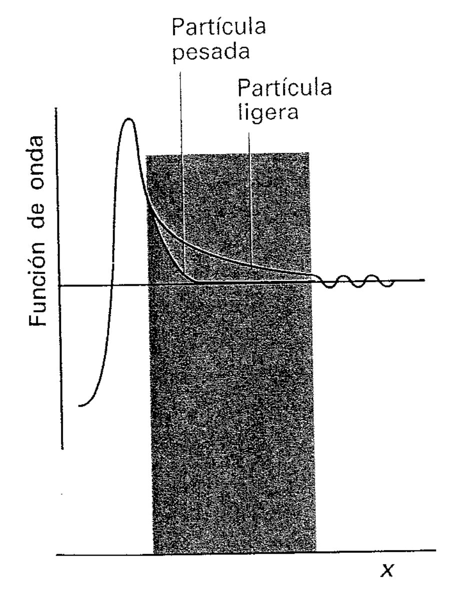
$$T \approx 16\varepsilon(1 - \varepsilon)e^{-2\kappa L} \tag{27}$$

3 Se podrían obtener funciones oscilatorias si $E > V$.



12.12 Probabilidades de transición de atravesar una barrera. El eje horizontal es la energía de la partícula incidente expresada como múltiplo de la altura de la barrera. Las curvas están etiquetadas con el valor de $L(2mV)^{1/2}/\hbar$. La gráfica de la izquierda es para $E < V$ y la de la derecha para $E > V$. Nótese que $T > 0$ para $E < V$, mientras que clásicamente T podría valer cero. Sin embargo, $T < 1$ para $E > V$, mientras que clásicamente T tendría que valer 1.

La probabilidad de transmisión disminuye exponencialmente con el grosor de la barrera y con $m^{1/2}$. De ello se deduce que las partículas con masas ligeras son más aptas para pasar a través de barreras por efecto túnel que las más pesadas (Fig. 12.13). El efecto túnel es muy importante para los electrones y los muones y moderadamente importante para los protones; para partículas más pesadas es aún menos importante. Algunos efectos en química (por ejemplo, la dependencia isotópica de algunas velocidades de reacción) dependen de la mayor habilidad que presenta el protón para realizar el efecto túnel en comparación con el deuterón. La rapidez con que se alcanza el equilibrio en las reacciones de transferencia de protones (que fueron discutidas en el Capítulo 9) refleja también la facilidad con que los protones pasan a través de barreras por efecto túnel, lo que les permite pasar de forma rápida de un ácido a una base. La microscopia de efecto túnel (STM), interesante técnica que se describe con más detalle en la Sección 28.2f, se basa en la dependencia exponencial del efecto túnel del electrón con la amplitud de la separación entre un punto y una superficie.



12.13 La función de onda de una partícula pesada dentro de la barrera decae con mayor rapidez que la de una partícula ligera. En consecuencia, una partícula ligera tiene una gran probabilidad de pasar a través de la barrera por efecto túnel.

Ilustración

Para estimar las probabilidades relativas de que un protón y un deuterón puedan pasar por efecto túnel a través de la misma barrera de altura 1.00 eV (1.60×10^{-19} J) y longitud 100 pm cuando su energía vale 0.9 eV, esto es $E - V = 0.10$ eV, calcularemos primero

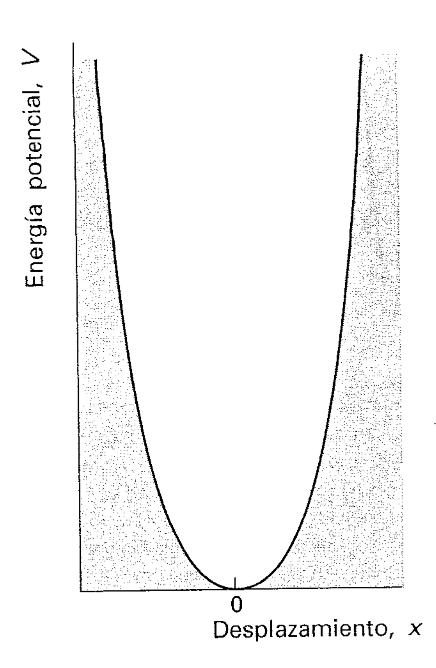
$$\kappa = \left\{ \frac{2(m/\mathrm{u}) \times (1.67 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}) \times (1.6 \times 10^{-20}\ \mathrm{J})}{(1.055 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s})^2} \right\}^{1/2}$$

$$= \frac{(m/\mathrm{u})^{1/2}}{14\ \mathrm{pm}}$$

Los valores de κ para un protón (m = 1.0 u) y un deuterón (m = 2.0 u) son 1/(14 pm) y 1/(9.9 pm), respectivamente, o sea $\kappa L \gg 1$ y se puede utilizar la Ec. 27. La razón de las probabilidades de transición será

$$\frac{T_H}{T_D} = e^{-2(\kappa_H - \kappa_D)L} = 3.7 \times 10^2$$

(La razón es muy sensible a los errores de redondeo.) Los resultados muestran que la probabilidad túnel de un protón (en el sistema especificado) es cerca de 370 veces mayor que la del deuterón.



12.14 Energía potencial parabólica $V = \frac{1}{2}kx^2$ de un oscilador armónico, donde x corresponde al desplazamiento de la posición de equilibrio. La estrechez de la curva depende de la constante de fuerza k: cuanto más grande sea el valor de k más estrecho será el pozo.

Autoevaluación 12.4 Calcular las probabilidades túnel relativas cuando la barrera es 2 veces más alta, manteniendo inalteradas el resto de condiciones.

[1.4×10^5]

Movimiento de vibración

Se dice que una partícula realiza un **movimiento armónico** si experimenta una fuerza de recuperación proporcional a su desplazamiento:

$$F = -kx \tag{28}$$

donde k es la llamada **constante de fuerza**: cuanto más rígido es el "muelle" mayor será el valor de k. Debido a que el concepto de fuerza se relaciona con la energía potencial mediante $F = -dV/dx$ (ver *Información adicional 4*), la fuerza en la Ec. 28 corresponde a una energía potencial

$$V = \tfrac{1}{2}kx^2 \tag{29}$$

Esta expresión, que es la ecuación de una parábola (Fig. 12.14), es el origen del término "energía potencial parabólica" aplicado a la energía potencial característica de un oscilador armónico. La ecuación de Schrödinger para la partícula es

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + \tfrac{1}{2}kx^2 = E\psi \tag{30}$$

12.4 Niveles de energía

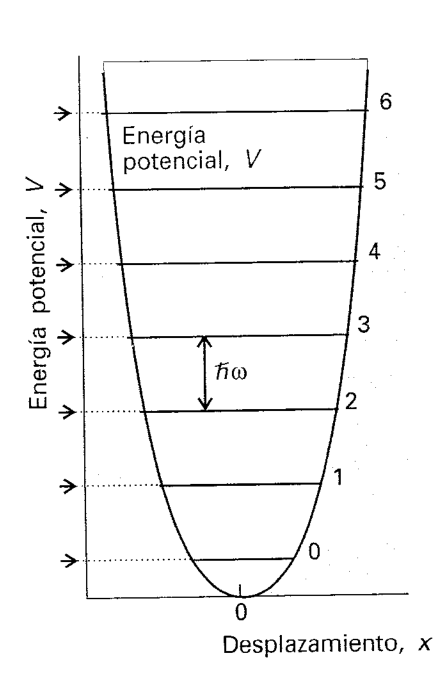
La Ec. 30 es una ecuación clásica en la teoría de ecuaciones diferenciales y los matemáticos conocen muy bien sus soluciones (ver más adelante).[4] Si se aplican las condiciones de contorno, que admiten que el oscilador no se podrá hallar en un número infinito de compresiones o extensiones, se halla que los niveles de energía permitidos son

$$E_\upsilon = (\upsilon + \tfrac{1}{2})\hbar\omega \qquad \omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{1/2} \qquad \upsilon = 0, 1, 2, \ldots \tag{31}$$

Nótese que ω aumenta al aumentar la constante de fuerza y disminuir su masa. El resultado es que la separación entre niveles adyacentes es

$$E_{\upsilon+1} - E_\upsilon = \hbar\omega \tag{32}$$

que es la misma para todo υ. Por lo tanto, los niveles de energía forman un escalado uniformemente espaciado $\hbar\omega$ (Fig. 12.15). La separación de energía $\hbar\omega$ es despreciable para objetos macroscópicos (de masas grandes), pero es de gran importancia para objetos con masas pequeñas similares a la de los átomos.

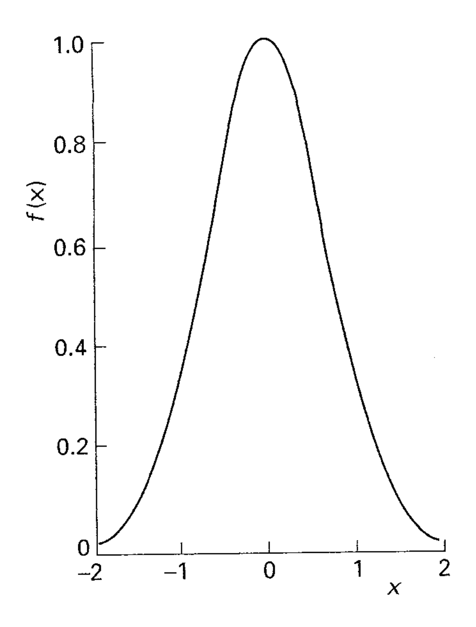


12.15 Los niveles de energía de un oscilador armónico están igualmente espaciados con separación $\hbar\omega$, con $\omega = (k/m)^{1/2}$. Incluso en su estado de menor energía, un oscilador tiene energía mayor que cero.

Ilustración

La constante de fuerza de un enlace químico X–H típico está alrededor de 500 N m^{-1}. Debido a que la masa del protón es del orden de 1.7×10^{-27} kg y $\omega \approx 5 \times 10^{14}$ s^{-1}, la separación de los niveles adyacentes es $\hbar\omega \approx 6 \times 10^{-20}$ J (del orden de 0.4 eV). Esta separación de energía corresponde a 30 kJ mol^{-1}, que es químicamente significativa. La excitación de la vibración de un enlace desde un nivel dado al nivel inmediatamente superior requiere 6×10^{-20} J. Por lo tanto, si está provocada por un fotón, la excitación requiere radiación de frecuencia $\nu = \Delta E/h = 9 \times 10^{13}$ Hz y longitud de onda $\lambda = c/\nu = 3$ μm, de lo que se deduce que las transiciones entre niveles de energía vibracional adyacentes de moléculas son estimuladas por radiación infrarroja o la emiten (Capítulo 16).

4 Para los detalles de la solución, ver *Lecturas adicionales*.



12.16 Representación de una función gaussiana, $f(x) = e^{-x^2}$.

Debido a que el menor valor permitido de υ es 0, de la Ec. 31 resulta que la energía del punto cero de un oscilador armónico es:

$$E_0 = \tfrac{1}{2}\hbar\omega \tag{33}$$

Para un oscilador molecular típico especificado en la *Ilustración*, la energía del punto cero es del orden de 3×10^{-20} J, que corresponde a 0.2 eV o a 15 kJ mol^{-1}. La justificación matemática de la energía del punto cero es que υ no puede tomar valores negativos, ya que si los tuviera la función de onda tendría un comportamiento erróneo. La justificación física es la misma que la planteada para la partícula en un pozo cuadrado: la partícula está confinada, su posición no está completamente indeterminada y por lo tanto su momento, o sea su energía cinética, no puede valer exactamente cero. Podemos representar este estado del punto cero como uno en el que la partícula fluctúa continuamente alrededor de su posición de equilibrio; la mecánica clásica permitiría que la partícula estuviese perfectamente inmóvil.

12.5 Funciones de onda

De entrada es útil identificar las similitudes entre el oscilador armónico y la partícula en una caja, para lo que necesitamos hallar la forma de las funciones del oscilador sin llevar a cabo cálculos detallados. Al igual que la partícula en una caja, una partícula sometida a un movimiento armónico está confinada en un pozo simétrico en que la energía potencial alcanza valores muy elevados (hasta llegar a valer infinito) para desplazamientos suficientemente largos (comparar las Figs. 12.1 y 12.4). Sin embargo, existen dos diferencias importantes. Primero, puesto que el potencial tiende a infinito sólo según x^2 y no de forma brusca, la función de onda se aproxima a cero a distancias grandes más lentamente que en la partícula en una caja. Segundo, como la energía cinética del oscilador depende de la distancia de una forma más compleja (a causa de la variación de la energía potencial), la curvatura de la función de onda también varía de una forma más compleja.

(a) La forma de las funciones de onda

La solución detallada de la Ec. 30 muestra que la función de onda del oscilador armónico tiene la forma

$$\psi(x) = N \times (\text{polinomio en } x) \times (\text{función campana de Gauss})$$

donde N es la constante de normalización. Una **función gaussiana** es una función de la forma e^{-x^2} (Fig. 12.16). La forma exacta de la función de onda es

$$\psi_\upsilon(x) = N_\upsilon H_\upsilon(y)\, e^{-y^2/2} \qquad y = \frac{x}{\alpha} \qquad \alpha = \left(\frac{\hbar^2}{mk}\right)^{1/4} \tag{34}$$

El factor $H_\upsilon(y)$ es un **polinomio de Hermite** (Tabla 12.1). Por ejemplo, ya que $H_0(y) = 1$, la función de onda para el estado fundamental (el estado de menor energía, con $\upsilon = 0$) del oscilador armónico es

$$\psi_0(x) = N_0 e^{-y^2/2} = N_0 e^{-x^2/2\alpha^2} \tag{35}$$

De ahí resulta que la densidad de probabilidad es una función campana de Gauss

$$\psi_0^2(x) = N_0^2 e^{-x^2/\alpha^2} \tag{36}$$

La función de onda y la distribución de probabilidad se muestran en la Figura 12.17. Ambas curvas presentan su valor más elevado a desplazamiento cero (a $x = 0$), adoptando la imagen clásica de la energía del punto cero asociada al cese de la oscilación de la partícula alrededor de su posición de equilibrio.

Tabla 12.1 Polinomios de Hermite $H_\upsilon(y)$

υ	H_υ
0	1
1	$2y$
2	$4y^2 - 2$
3	$8y^3 - 12y$
4	$16y^4 - 48y^2 + 12$
5	$32y^5 - 160y^3 + 120y$
6	$64y^6 - 480y^4 + 720y^2 - 120$

Los polinomios de Hermite (que continúan hasta υ infinito) satisfacen la ecuación

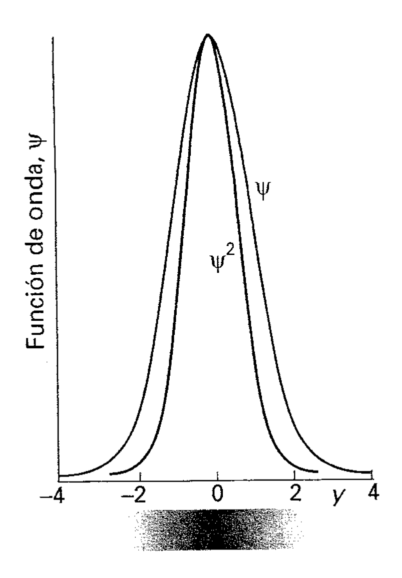
$$H_\upsilon'' - 2yH_\upsilon' + 2\upsilon H_\upsilon = 0$$

y la relación de recurrencia

$$H_{\upsilon+1} = 2yH_\upsilon - 2\upsilon H_{\upsilon-1}$$

Una integral importante es

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_{\upsilon'} H_\upsilon e^{-y^2}\, dy = \begin{cases} 0 & \text{si } \upsilon' \neq \upsilon \\ \pi^{1/2} 2^\upsilon \upsilon! & \text{si } \upsilon' = \upsilon \end{cases}$$



12.17 Función de onda y distribución de probabilidad (mostrada también en forma sombreada) para el estado de menor energía del oscilador armónico.

La función de onda para el primer estado excitado del oscilador, el estado con $v = 1$, se obtiene introduciendo $H_1(y) = 2y$ (¡Nótese que algunos de los polinomios de Hermite son funciones muy simples!):

$$\psi_1(x) = N_1 \times 2ye^{-y^2/2} = \frac{2N_1}{\alpha} xe^{-x^2/2\alpha^2} \tag{37}$$

Esta función tiene un nodo a desplazamiento cero ($x = 0$) y la densidad de probabilidad tiene un máximo a $x = \pm\,\alpha$, correspondiente a $y = \pm 1$ (Fig. 12.18).

En la Figura 12.19 se muestran las formas de algunas funciones de onda. El sombreado en la Figura 12.20, que representa la densidad de probabilidad, refleja el cuadrado de estas funciones. Para números de onda elevados, las funciones de onda del oscilador armónico tienen sus amplitudes más elevadas cerca de los puntos de retorno del movimiento clásico (las posiciones en las que $V = E$, es decir donde la energía cinética se anula). Vemos que las propiedades clásicas surgen en el límite correspondiente a números cuánticos elevados, mostrando que es más probable encontrar una partícula clásica en los puntos de retorno (donde se mueve más despacio) y menos probable encontrarla en el punto de desplazamiento nulo (donde se mueve más rápido).

Ejemplo 12.3 Normalización de la función de onda del oscilador armónico

Hallar la constante de normalización para las funciones de onda del oscilador armónico.

Método La normalización se efectúa siempre evaluando la integral $|\psi|^2$ sobre todo el espacio para hallar luego el factor de normalización a partir de la Ec. 11.17. Así, la función de onda normalizada es igual a $N\psi$. En este problema unidimensional, el elemento de volumen es dx y la integración se realiza desde $-\infty$ hasta $+\infty$. Las funciones de onda están expresadas en términos de la variable adimensional $y = x/\alpha$, por lo que se empieza expresando la integral en términos de y usando $dx = \alpha\, dy$. Las integrales que se requieren se encuentran en la Tabla 12.1.

Respuesta La función de onda no normalizada es

$$\psi_v(x) = H_v(y)e^{-y^2/2}$$

De las integrales de la Tabla 12.1 resulta que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_v^* \psi_v \, dx = \alpha \int_{-\infty}^{\infty} \psi_v^* \psi_v \, dy = \alpha \int_{-\infty}^{\infty} H_v^2(y) e^{-y^2} \, dy = \alpha \pi^{1/2} 2^v v!$$

donde $v! = v(v-1)(v-2)\cdots 1$. Por lo tanto,

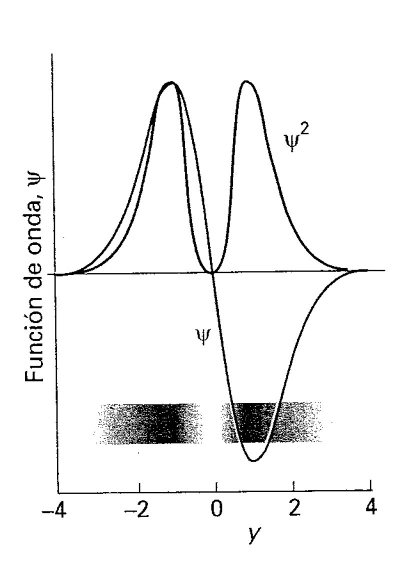
$$N_v = \frac{1}{(\alpha \pi^{1/2} 2^v v!)^{1/2}}$$

Nótese que, para un oscilador armónico, N_v es diferente para cada valor de v.

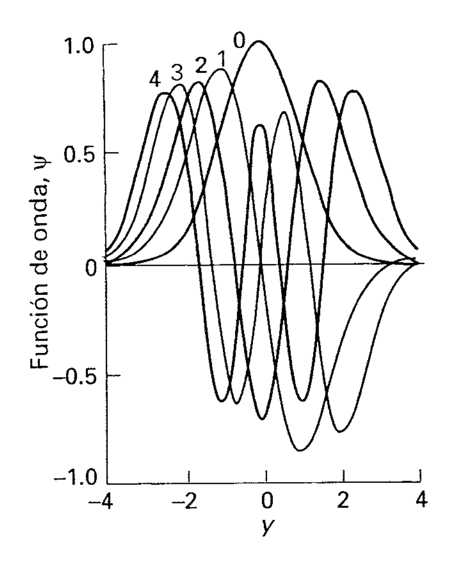
Comentario Los polinomios de Hermite pertenecen a la clase de funciones llamados *polinomios ortogonales*. Estos polinomios tienen un amplio conjunto de importantes propiedades que permiten realizar, de forma relativamente sencilla, un buen número de cálculos mecanocuánticos. Ver *Lecturas adicionales* para referencias sobre sus propiedades.

Autoevaluación 12.5 Confirmar, por evaluación explícita de la integral, que ψ_0 y ψ_1 son ortogonales.

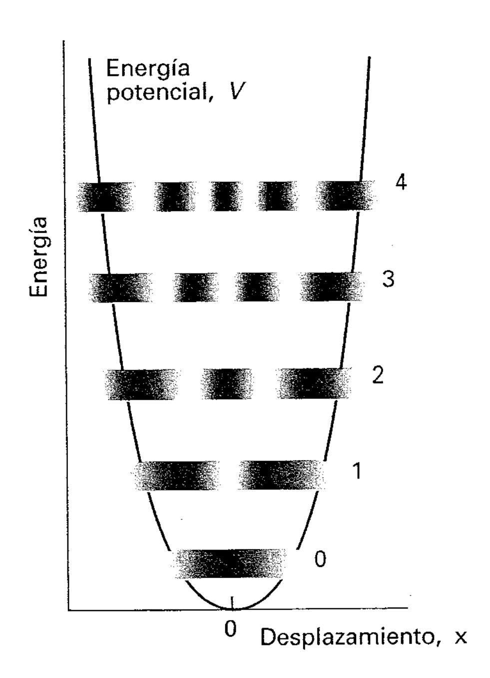
[Evaluar la integral $\int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^* \psi_1 \, dx$ usando la información de la Tabla 12.1.]



12.18 Función de onda y distribución de probabilidad (mostrada también en forma sombreada) para el primer estado excitado del oscilador armónico.



12.19 Funciones de onda normalizadas para los cinco primeros estados del oscilador armónico. Los valores pares de υ están en negro; los valores impares de υ están en verde. Obsérvese que el número de nodos es igual a υ y que las funciones de onda alternadas son simétricas y antisimétricas alrededor de $y = 0$ (desplazamiento cero).



12.20 Distribuciones de probabilidad de los cinco primeros estados del oscilador armónico representados por la densidad del sombreado. Obsérvese que las regiones de probabilidad más elevada (regiones de sombreado más denso) se mueven hacia los puntos de retorno del movimiento clásico al aumentar υ.

(b) Las propiedades de los osciladores

Con las funciones de onda disponibles, empezaremos calculando las propiedades de un oscilador armónico. Por ejemplo, podemos calcular los valores esperados de un observable Ω evaluando las integrales de la forma

$$\langle\Omega\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_\upsilon^* \hat{\Omega} \psi_\upsilon \, dx \qquad (38)$$

(Aquí y de ahora en adelante, se considerará que todas las funciones de onda están normalizadas.) Se obtiene una expresión más ordenada usando la notación bracket de Dirac, en la que una integral se reemplaza por un bracket etiquetado con los números cuánticos de los estados:

$$\langle\upsilon'|\hat{\Omega}|\upsilon\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{\upsilon'}^* \hat{\Omega} \psi_\upsilon \, dx \qquad [39]$$

Este bracket se llama también un **elemento de matriz** del operador $\hat{\Omega}$. Obsérvese como se coloca el operador entre el bra y el ket (que denotan estados diferentes), en lugar de c en ⟨bra|c|ket⟩. Cuando se escribe un bracket completo implica una integración. Con esta notación, el valor esperado es

$$\langle\Omega\rangle = \langle\upsilon|\hat{\Omega}|\upsilon\rangle \qquad (40)$$

con el bra y el ket correspondiente al mismo estado (con número cuántico υ y función de onda ψ_υ).

Cuando se sustituyen las funciones de onda explícitas, las integrales parecen temibles, pero los polinomios de Hermite tienen propiedades que permiten simplificarlas. Por ejemplo, en el Ejemplo 12.4 veremos que el desplazamiento simple, $\langle x\rangle$, y el desplazamiento cuadrático medio, $\langle x^2\rangle$, del oscilador en el estado con número cuántico υ es

$$\langle x\rangle = 0 \qquad \langle x^2\rangle = (\upsilon + \tfrac{1}{2}) \frac{\hbar}{(mk)^{1/2}} \qquad (41)$$

El resultado para $\langle x\rangle$ muestra que el oscilador tiene la misma probabilidad de encontrarse a cada uno de los lados de $x = 0$ (parecido al oscilador clásico). El resultado para $\langle x^2\rangle$ muestra que el desplazamiento cuadrático medio aumenta con υ. Este aumento es visible analizando la densidad de probabilidad que se muestra en la Figura 12.20 y corresponde al aumento de la amplitud clásica de las oscilaciones al ir excitando más el oscilador.

Ejemplo 12.4 Cálculo de las propiedades de un oscilador armónico

Calcular el desplazamiento medio de un oscilador cuando está en un estado cuántico υ.

Método Las funciones de onda normalizadas se pueden usar para calcular el valor esperado. El operador para la posición a lo largo de las x no es más que multiplicar por x (Sección 11.5c). La integral resultante se puede evaluar por examen directo (la integral es el producto de una función par por una función impar), o por evaluación explícita utilizando las fórmulas de la Tabla 12.1. Para adquirir práctica en este tipo de cálculos, ilustraremos el último procedimiento. Necesitaremos la relación $x = \alpha y$, que implica que $dx = \alpha\, dy$.

Respuesta La integral que necesitamos es

$$\begin{aligned}\langle x\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_\upsilon^* x \psi_\upsilon \, dx = N_\upsilon^2 \int_{-\infty}^{\infty} (H_\upsilon e^{-y^2/2}) x (H_\upsilon e^{-y^2/2}) \, dx \\ &= \alpha^2 N_\upsilon^2 \int_{-\infty}^{\infty} (H_\upsilon e^{-y^2/2}) y (H_\upsilon e^{-y^2/2}) \, dy \\ &= \alpha^2 N_\upsilon^2 \int_{-\infty}^{\infty} H_\upsilon y H_\upsilon e^{-y^2} \, dy\end{aligned}$$

Usando la relación de recurrencia de la Tabla 12.1 en la forma

$$yH_\upsilon = \upsilon H_{\upsilon-1} + \tfrac{1}{2} H_{\upsilon+1}$$

que cambia la integral a

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_\upsilon y H_\upsilon e^{-y^2}\,dy = \upsilon \int_{-\infty}^{\infty} H_{\upsilon-1} H_\upsilon e^{-y^2}\,dy + \tfrac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} H_{\upsilon+1} H_\upsilon e^{-y^2}\,dy$$

Ambas integrales son cero (Tabla 12.1), por lo que $\langle x\rangle = 0$.

Autoevaluación 12.6 Calcular el desplazamiento cuadrático medio $\langle x^2\rangle$ de la partícula desde su posición de equilibrio. (Usar la relación de recurrencia dos veces.)

[Ec. 41]

La energía potencial media de un oscilador, el valor esperado de $V = \frac{1}{2}kx^2$, se puede calcular ahora muy fácilmente:

$$\langle V\rangle = \langle \tfrac{1}{2}kx^2\rangle = \tfrac{1}{2}(\upsilon + \tfrac{1}{2})\hbar\left(\frac{k}{m}\right)^{1/2} = \tfrac{1}{2}(\upsilon + \tfrac{1}{2})\hbar\omega \qquad (42)$$

Puesto que la energía total en el estado con número cuántico υ es $(\upsilon + \frac{1}{2})\hbar\omega$, resulta que

$$\langle V\rangle = \tfrac{1}{2}E_\upsilon \qquad (43)$$

La energía total es la suma de la energía potencial y de la energía cinética, por lo que es inmediato que la energía cinética media del oscilador es

$$\langle E_C\rangle = \tfrac{1}{2}E_\upsilon \qquad (44)$$

El hecho de que la energía potencial media y la energía cinética media sean iguales (y por lo tanto sean iguales a la mitad de la energía cinética) es un caso especial del **teorema del virial**:

> **Si la energía potencial de una partícula tiene la forma $V = ax^b$, entonces su energía potencial media y su energía cinética media están relacionadas por**

$$2\langle E_C\rangle = b\langle V\rangle \qquad (45)$$

Para un oscilador armónico $b = 2$, por lo que $\langle E_C\rangle = \langle V\rangle$, como se ha hallado. El teorema del virial representa un atajo para el establecimiento de unos cuantos resultados útiles y lo volveremos a usar de nuevo.

Un oscilador puede encontrarse con elongaciones asociadas a $V > E$ que están prohibidas por la física clásica, ya que corresponden a valores negativos de la energía cinética. Por ejemplo, la forma de la función de onda (ver *Justificación 12.2*) muestra que en su estado de energía más bajo existe alrededor de un 8 % de probabilidad de encontrar un oscilador con elongaciones más allá de su límite clásico y un 8 % de probabilidad de encontrarlo con una compresión prohibida clásicamente. Estas probabilidades túnel son independientes de la constante de fuerza y de la masa del oscilador. La probabilidad de que el oscilador se encuentre en regiones prohibidas clásicamente disminuye al aumentar υ y desaparece completamente cuando υ se aproxima al valor infinito, como era de esperar a partir del principio de correspondencia. Los osciladores macroscópicos (tales como los péndulos) están en estados con números cuánticos muy elevados, por lo que la probabilidad de que se encuentren en regiones prohibidas clásicamente es totalmente despreciable. Sin embargo, las moléculas normalmente están en sus estados vibracionales fundamentales y para ellas la probabilidad es muy significativa.

Tabla 12.2* La función error

z	erf z
0	0
0.01	0.0113
0.05	0.0564
0.10	0.1125
0.50	0.5205
1.00	0.8427
1.50	0.9661
2.0	0.9953

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos* al final del volumen.

Justificación 12.2

Según la mecánica clásica, el punto de retorno, x_{pr}, de un oscilador se produce cuando su energía cinética vale cero, condición en la que su energía potencial $\frac{1}{2}kx^2$ es igual a su energía E. Esta igualdad se produce cuando

$$x_{pr}^2 = \frac{2E}{k} \quad \text{o } x_{pr} = \pm\left(\frac{2E}{k}\right)^{1/2}$$

con E dada por la Ec. 31. La probabilidad de encontrar al oscilador con una elongación superior al desplazamiento x_{pr} es la suma de las probabilidades $\psi^2\,dx$ de encontrarla en cualquiera de los intervalos dx situados entre x_{pr} e infinito:

$$P = \int_{x_{pr}}^{\infty} \psi_{\upsilon}^2\,dx$$

La variable de integración se expresa mejor en términos de $y = x/\alpha$ con α especificado en la Ec. 34, con lo que el punto de retorno por la derecha se expresa como

$$y_{pr} = x_{pr}/\alpha = \left(\frac{2(\upsilon+\frac{1}{2})\,\hbar\omega}{\alpha^2 k}\right)^{1/2} = (2\upsilon+1)^{1/2}$$

Para el estado de energía más baja ($\upsilon = 0$), $y_{pr} = 1$ y la probabilidad es

$$P = \int_{x_{pr}}^{\infty} \psi_0^2\,dx = \alpha N_0^2 \int_1^{\infty} e^{-y^2}\,dy$$

La integral es un caso especial de la **función error**, erf z, definida como:

$$\text{erf } z = 1 - \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_z^{\infty} e^{-y^2}\,dy \qquad [46]$$

Los valores de esta función están tabulados (al igual que las funciones seno y coseno). La Tabla 12.2 recoge una pequeña selección de valores. En el caso que nos ocupa

$$P = \tfrac{1}{2}(1 - \text{erf } 1) = \tfrac{1}{2}(1 - 0.843) = 0.079$$

De aquí se deduce que en un 7.9 % de un número elevado de observaciones, un oscilador en el estado $\upsilon = 0$ podrá encontrarse con una elongación en la región prohibida clásicamente. Existe la misma probabilidad de encontrar al oscilador con una compresión prohibida clásicamente. La probabilidad túnel total de encontrar al oscilador en una región prohibida clásicamente (extendido o comprimido) es alrededor del 16 %.

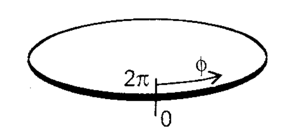
Movimiento de rotación

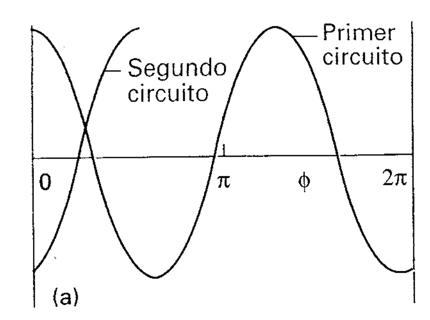
El tratamiento del movimiento de rotación se puede estructurar en dos partes. La primera trata del movimiento en dos dimensiones y la segunda de la rotación en tres dimensiones. Puede ser útil repasar la descripción clásica del movimiento de rotación que se encuentra en *Información adicional 4*, en particular los conceptos de momento de inercia y de momento angular.

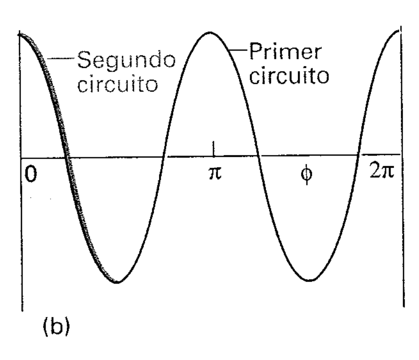
12.6 Rotación en dos dimensiones

12.21 El momento angular de una partícula de masa m en una trayectoria circular de radio r en el plano xy se representa por un vector de magnitud pr perpendicular al plano.

Consideremos una partícula de masa m obligada a moverse en una trayectoria circular de radio r en el plano xy (Fig. 12.21). La energía total es igual a la energía cinética, ya que $V = 0$ en cualquier punto. Entonces podemos escribir $E = p^2/2m$. Según la mecánica clásica, el momento angular J_z, alrededor del eje z (que es perpendicular al plano xy) es $J_z = \pm pr$, por







12.22 La solución de la ecuación de Schrödinger para una partícula en una trayectoria circular. La circunferencia se ha abierto dando lugar a una línea recta; los puntos $\phi = 0$ y 2π son idénticos. La solución en (a) es inaceptable ya que no es univaluada. En circuitos sucesivos, interfiere de forma destructiva consigo misma y no sobrevive. La solución en (b) es aceptable: es univaluada y en sucesivos circuitos se va reproduciendo.

lo que la energía puede ser expresada como $J_z^2/2mr^2$. Puesto que mr^2 es el momento de inercia, I, de la masa según dicha trayectoria, se tiene

$$E = \frac{J_z^2}{2I} \tag{47}$$

Veremos ahora que no todos los valores del momento angular están permitidos en mecánica cuántica con lo que tanto el momento angular como la energía de rotación están cuantizados.

(a) El origen cualitativo de la rotación cuantizada

Puesto que $J_z = \pm pr$ y por la relación de de Broglie $p = h/\lambda$, el momento angular alrededor del eje z es

$$J_z = \pm \frac{hr}{\lambda}$$

Los signos opuestos corresponden a direcciones opuestas de la trayectoria. Esta ecuación muestra que al disminuir la longitud de onda de la partícula en una trayectoria circular de radio dado se aumenta el momento angular de la partícula. Por lo tanto, si somos capaces de ver por qué la longitud de onda está restringida a valores discretos, entonces podremos entender por qué el momento angular está cuantizado.

Supongamos por el momento que λ puede tomar cualquier valor. En tal caso, la función de onda depende del ángulo azimutal ϕ tal como se muestra en la Figura 12.22a. Cuando ϕ aumenta por encima de 2π, la función de onda continúa cambiando, pero para una longitud de onda arbitraria conduce a un valor diferente en cada punto, lo cual es inaceptable (Sección 11.4b). Una solución aceptable se obtiene sólo si la función de onda se va reproduciendo durante los sucesivos circuitos, como en la Figura 12.22b. Puesto que sólo algunas funciones de onda tienen esta propiedad, resulta que sólo algunos momentos angulares son aceptables y, por tanto, sólo existen ciertas energías de rotación. Por consiguiente, la energía de la partícula está cuantizada. Específicamente, solamente están permitidas las longitudes de onda

$$\lambda = \frac{2\pi r}{m_l}$$

donde m_l, la notación convencional para este número cuántico, toma valores enteros incluyendo el 0.[5] Así, el momento angular está limitado a los valores

$$J_z = \pm \frac{hr}{\lambda} = \frac{m_l hr}{2\pi r} = \frac{m_l h}{2\pi}$$

donde se ha permitido que m_l tenga valores positivos y negativos. Esto es,

$$J_z = m_l\hbar \qquad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{48}$$

Los valores positivos de m_l corresponden a la rotación en sentido de las agujas del reloj alrededor del eje z (visto según la dirección de z, Fig. 12.23) y los valores negativos de m_l corresponden a la rotación en sentido contrario de las agujas del reloj alrededor de z. Entonces, de la Ec. 47 resulta que la energía está limitada a los valores

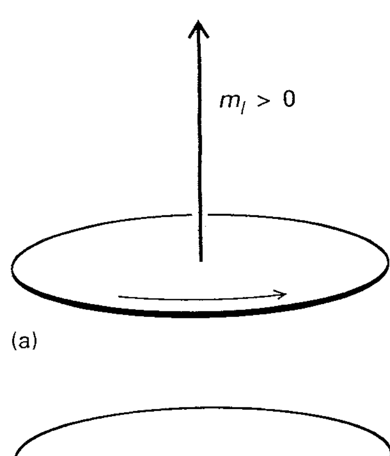
$$E = \frac{J_z^2}{2I} = \frac{m_l^2\hbar^2}{2I} \tag{49}$$

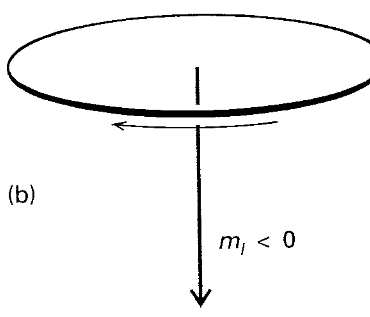
Veremos brevemente que las correspondientes funciones de onda normalizadas son

$$\psi_{m_l}(\phi) = \frac{e^{im_l\phi}}{(2\pi)^{1/2}} \tag{50}$$

La función de onda con $m_l = 0$ es $\psi_0(\phi) = 1/(2\pi)^{1/2}$ y tiene el mismo valor en todos los puntos del círculo.

5 El valor $m_l = 0$ corresponde a $\lambda = \infty$; una "onda" de longitud de onda infinita tiene una altura constante para todos los valores de ϕ.





12.23 El momento angular de una partícula confinada en un plano puede ser representado por un vector de longitud $|m_l|$ unidades a lo largo del eje z y con una orientación que indica la dirección del movimiento de la partícula. La dirección viene dada por la regla de la mano derecha o del giro de un tornillo.

Hemos llegado a algunas conclusiones acerca del movimiento de rotación combinando ciertas nociones clásicas con la relación de de Broglie. Tal procedimiento puede ser muy útil para establecer la forma general (y, como en este caso, las energías exactas) de un sistema mecanocuántico. Sin embargo, para estar seguros de que han sido obtenidas las soluciones correctas y adquirir práctica en la resolución de problemas más complejos en los que esta aproximación menos formal es inadecuada, necesitamos resolver la ecuación de Schrödinger de forma explícita. La solución formal se describe en la *Justificación 12.3*.

Justificación 12.3

El hamiltoniano de una partícula de masa m en un plano (con $V = 0$) coincide con el dado por la Ec. 15:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)$$

y la ecuación de Schrödinger es $H\psi = E\psi$, siendo la función de onda una función del ángulo ϕ. Siempre es una buena idea usar coordenadas que reflejen la simetría completa del sistema, razón por la que se introducen las coordenadas r y ϕ (Fig. 12.24), siendo $x = r\cos\phi$ e $y = r\,\mathrm{sen}\,\phi$. Haciendo un desarrollo típico podemos escribir

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \qquad (51)$$

Sin embargo, puesto que el radio de la trayectoria está fijado, se puede eliminar la derivada respecto a r; y el hamiltoniano se simplifica

$$H = -\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\phi^2}$$

El momento de inercia $I = mr^2$ ha aparecido de forma automática, de manera que H se puede escribir

$$H = -\frac{\hbar^2}{2I}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\phi^2} \qquad (52)$$

y la ecuación de Schrödinger es

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\phi^2} = -\frac{2IE}{\hbar^2}\psi \qquad (53)$$

Las soluciones generales de la ecuación, convenientemente normalizadas, son

$$\psi_{m_l}(\phi) = \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}m_l\phi}}{(2\pi)^{1/2}} \qquad m_l = \pm\frac{(2IE)^{1/2}}{\hbar}$$

Por el momento, la cantidad m_l es simplemente un número adimensional.

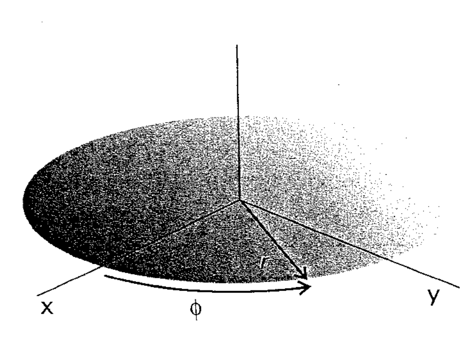
Ahora seleccionamos las soluciones aceptables de entre estas soluciones generales imponiendo la condición de que la función de onda sea univaluada. Esto es, la función de onda ψ debe satisfacer una **condición de contorno cíclica** y coincidir en puntos separados por una revolución completa: $\psi(\phi + 2\pi) = \psi(\phi)$. Sustituyendo la función de onda general en esta condición, encontramos

$$\psi_{m_l}(\phi + 2\pi) = \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}m_l(\phi+2\pi)}}{(2\pi)^{1/2}} = \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}m_l\phi}\mathrm{e}^{2\mathrm{i}m_l\pi}}{(2\pi)^{1/2}} = \psi(\phi)\mathrm{e}^{2\mathrm{i}m_l\pi}$$

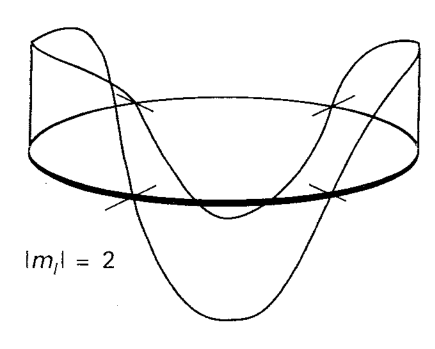
Como $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\pi} = -1$, la relación es equivalente a

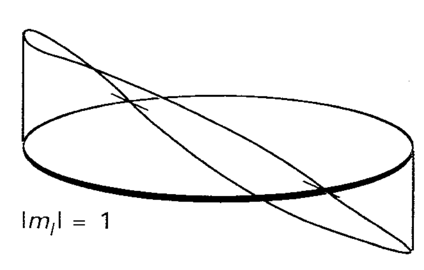
$$\psi_{m_l}(\phi + 2\pi) = (-1)^{2m_l}\psi(\phi) \qquad (54)$$

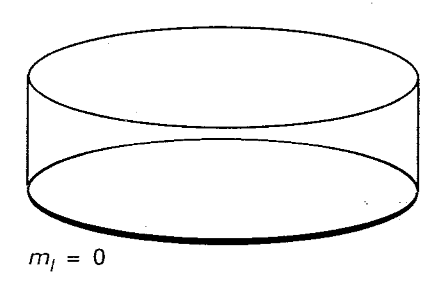
Puesto que se requiere que $(-1)^{2m_l} = 1$, $2m_l$ debe ser un número par positivo o negativo (incluyendo el 0) y, por lo tanto, m_l debe ser un número entero: $m_l = 0, \pm1, \pm2, \ldots$.



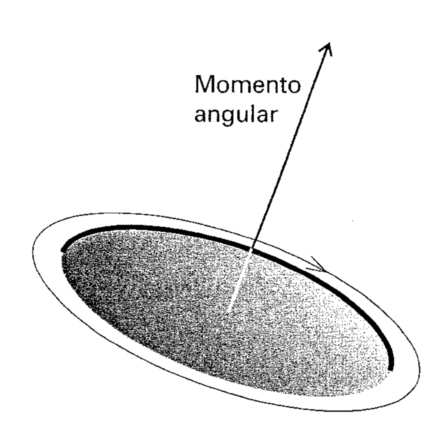
12.24 Coordenadas cilíndricas r y ϕ para los sistemas en discusión con simetría axial (cilíndrica).







12.25 Partes reales de una función de onda de una partícula en un círculo. Al alcanzar longitudes de onda más pequeñas, la magnitud del momento angular alrdedor del eje z aumenta en unidades de $\hbar$.



12.26 Ideas básicas de la representación vectorial del momento angular: la magnitud del momento angular está representada por la longitud del vector y la orientación del movimiento en el espacio por la orientación del vector (usando la regla de la mano derecha o del giro del tornillo).

(b) Cuantización de la rotación

Podemos resumir las conclusiones planteadas como sigue. La energía está cuantizada y restringida a los valores dados por la Ec. 49 ($E = m_l^2\hbar^2/2I$). La contribución de m_l al cuadrado significa que la energía de rotación es independiente del sentido de la rotación (el signo de m_l), como era de esperar físicamente. En otras palabras, los estados con un valor dado de $|m_l|$ son doblemente degenerados, excepto para $m_l = 0$, que es no degenerado. Aunque el resultado haya sido deducido para la rotación de una única masa puntual, también es aplicable a cualquier cuerpo con momento de inercia I restringido a moverse alrededor de un eje.

También hemos visto que el momento angular está cuantizado y confinado a los valores dados por la Ec. 48 ($J_z = m_l\hbar$). El aumento del momento angular está asociado al aumento de nodos en la parte real e imaginaria de la función de onda:[6] la longitud de onda disminuye de forma escalonada al aumentar $|m_l|$, de manera que el momento con el que la partícula se mueve alrededor del círculo aumenta (Fig. 12.25). Como se muestra en la *Justificación 12.4*, formalmente se puede obtener la misma conclusión usando las relaciones entre los valores propios y los valores de los observables que se establecieron en la Sección 11.5.

Justificación 12.4

En la discusión del movimiento de traslación en una dimensión, vimos que el signo opuesto en las funciones de onda e^{ikx} y e^{-ikx} correspondía a direcciones opuestas del movimiento y que el momento lineal venía dado por el valor propio del operador momento lineal. Las mismas conclusiones se pueden plantear aquí, pero ahora necesitamos los valores propios del operador *momento angular*. En mecánica clásica el momento angular orbital l_z alrededor del eje z se define como[7]

$$l_z = xp_y - yp_x \qquad [55]$$

donde p_x es la componente del movimiento lineal paralela al eje x y p_y es la componente paralela al eje y. Los operadores para las dos componentes del momento lineal vienen dados en la Ec. 11.32, por lo que el operador asociado al momento angular alrededor del eje z, que denominamos $\hat{l}_z$, es

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \qquad (56)$$

Si se expresa en función de las coordenadas r y ϕ, esta ecuación se escribe

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\phi} \qquad (57)$$

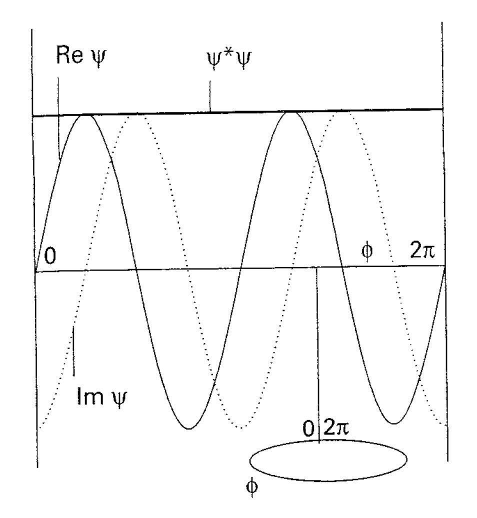
Con el operador momento angular disponible, podemos verificar la función de onda de la Ec. 50. Sin considerar la constante de normalización, hallamos

$$\hat{l}_z\psi_{m_l} = \frac{\hbar}{i}\frac{d\psi_{m_l}}{d\phi} = im_l\frac{\hbar}{i}e^{im_l\phi} = m_l\hbar\psi_{m_l} \qquad (58)$$

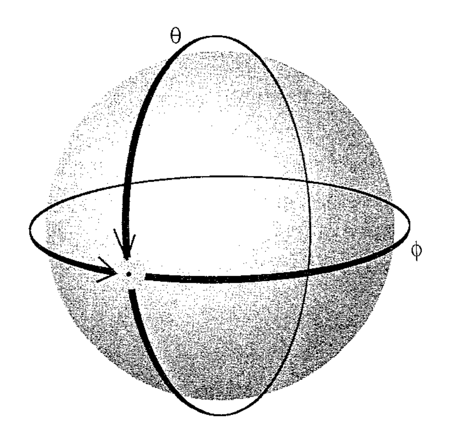
Esto es, ψ_{m_l} es una función propia de $\hat{l}_z$, y corresponde al momento angular $m_l\hbar$. Cuando m_l es positivo, el momento angular es positivo (según las agujas del reloj visto desde abajo). Estos hechos son el origen de la **representación vectorial** del momento angular, en que la magnitud se representa por la longitud de un vector y la dirección del movimiento por su orientación (Fig. 12.26).

6 La función compleja $e^{im_l\phi}$ no tiene nodos; sin embargo, puede ser escrita como cos $m_l\phi$ + i sen $m_l\phi$ y las componentes real (cos $m_l\phi$) e imaginaria (sen $m_l\phi$) sí tienen nodos.

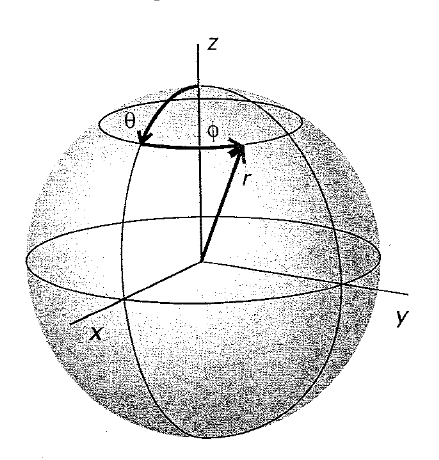
7 El momento angular en tres dimensiones se define como $l = r \times p$; para obtener la Ec. 55, expandir el producto vectorial e identificar la componente z.



12.27 La densidad de probabilidad para una partícula en un estado definido de momento angular es uniforme, por lo que existe la misma probabilidad de encontrar la partícula en cualquier punto del círculo.



12.28 La función de onda de una partícula sobre la superficie de una esfera debe satisfacer dos condiciones de contorno cíclicas; este requisito conduce a dos números cuánticos para el estado de momento angular.



12.29 Coordenadas polares esféricas. Para una partícula de la superficie de una esfera, sólo pueden cambiar la colatitud, θ, y el azimut, ϕ.

Para localizar la partícula cuya función de onda es la dada en la Ec. 50, construyamos la densidad de probabilidad:

$$\psi^*_{m_l}\psi_{m_l} = \left(\frac{e^{im_l\phi}}{(2\pi)^{1/2}}\right)^*\left(\frac{e^{im_l\phi}}{(2\pi)^{1/2}}\right) = \left(\frac{e^{-im_l\phi}}{(2\pi)^{1/2}}\right)\left(\frac{e^{im_l\phi}}{(2\pi)^{1/2}}\right)^* = \frac{1}{2\pi} \qquad (59)$$

Debido a que esta densidad de probabilidad es independiente de ϕ, la probabilidad de localizar la partícula en algún lugar del círculo es también independiente de ϕ (Fig. 12.27). Por lo tanto, la localización de la partícula está completamente indefinida, de forma que conociendo el momento angular con total precisión eliminamos la posibilidad de especificar la posición de la partícula. El momento angular y el ángulo son un par de observables complementarios (en el sentido definido en la Sección 11.5e) y la incapacidad de especificarlos simultáneamente con precisión arbitraria es otro ejemplo del principio de incertidumbre.

12.7 Rotación en tres dimensiones

Consideremos ahora una partícula de masa m que puede moverse libremente por cualquier parte de la superficie de una esfera de radio r. Necesitaremos los resultados de este cálculo para describir los estados electrónicos de los átomos (Capítulo 13) y la rotación de las moléculas (Capítulo 16). La última aplicación surge del hecho de que la rotación de un cuerpo sólido con momento de inercia I puede ser representada por un solo punto de masa m rotando con radio r, definiendo $I = mr^2$. El requisito de que la función de onda sea igual, tanto si se recorre un camino a través de los polos como si se realiza alrededor del ecuador de la esfera envolviendo el punto central, introduce una segunda condición cíclica y por lo tanto un segundo número cuántico (Fig. 12.28).

(a) La ecuación de Schrödinger

El hamiltoniano para el movimiento en tres dimensiones (Tabla 11.1) es

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V \qquad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \qquad (60)$$

El símbolo ∇^2 es una abreviatura conveniente para la suma de las tres derivadas segundas; se denomina la **laplaciana** y se lee como "delta cuadrado" o "nabla cuadrado". Para la partícula confinada en la superficie esférica, $V = 0$ en todo punto donde la partícula pueda viajar libremente, siendo el radio r una constante. La función de onda será por lo tanto una función de la **colatitud**, θ, y del **azimut**, ϕ (Fig. 12.29), y escribiremos $\psi(\theta, \phi)$. La ecuación de Schrödinger es

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = E\psi \qquad (61)$$

Esta ecuación en derivadas parciales se puede simplificar por el método de la separación de variables expresando la función de onda (para r constante) como el producto

$$\psi(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi) \qquad (62)$$

donde Θ es función sólo de θ y Φ es función sólo de ϕ.

Justificación 12.5

La laplaciana en coordenadas polares esféricas es

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\Lambda^2 \qquad (63)$$

donde el **legendriano**, Λ^2, es

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\text{sen}^2\,\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{1}{\text{sen}\,\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\,\text{sen}\,\theta\,\frac{\partial}{\partial\theta} \tag{64}$$

Puesto que r es constante, podemos eliminar la parte de la laplaciana que incluye la diferenciación con respecto a r y así poder escribir la ecuación de Schrödinger como

$$\frac{1}{r^2}\Lambda^2\psi = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi$$

o, ya que $I = mr^2$, como

$$\Lambda^2\psi = -\varepsilon\psi \qquad \varepsilon = \frac{2IE}{\hbar^2}$$

Para verificar que esta ecuación es separable, sustituyamos $\psi = \Theta\Phi$:

$$\frac{\Theta}{\text{sen}^2\,\theta}\frac{\text{d}^2\Phi}{\text{d}\phi^2} + \frac{\Phi}{\text{sen}\,\theta}\frac{\text{d}}{\text{d}\theta}\,\text{sen}\,\theta\,\frac{\text{d}\Theta}{\text{d}\theta} = -\,\varepsilon\Theta\Phi$$

Hemos utilizado el hecho de que tanto Θ como Φ son funciones de una variable, de forma que sus derivadas parciales se convierten en derivadas totales. La división por $\Theta\Phi$ y posterior multiplicación por $\text{sen}^2\,\theta$ conduce a

$$\frac{1}{\Phi}\frac{\text{d}^2\Phi}{\text{d}\phi^2} + \frac{\text{sen}\,\theta}{\Theta}\frac{\text{d}}{\text{d}\theta}\,\text{sen}\,\theta\,\frac{\text{d}\Theta}{\text{d}\theta} = -\,\varepsilon\,\text{sen}^2\,\theta$$

El primer término de la izquierda sólo depende de ϕ y los dos términos restantes sólo dependen de θ. Encontramos una situación similar cuando discutimos la partícula sobre una superficie rectangular (*Justificación 12.1*) y, utilizando el mismo argumento que entonces, hallamos que la ecuación completa es separable. Así, si hacemos que el primer término sea igual a la constante numérica $-m_l^2$ (una constante escogida claramente pensando en expresiones futuras), las ecuaciones separadas serán

$$\frac{1}{\Phi}\frac{\text{d}^2\Phi}{\text{d}\phi^2} = -m_l^2$$

$$\frac{\text{sen}\,\theta}{\Theta}\frac{\text{d}}{\text{d}\theta}\,\text{sen}\,\theta\,\frac{\text{d}\Theta}{\text{d}\theta} + \varepsilon\,\text{sen}^2\,\theta = m_l^2$$

La primera de estas dos ecuaciones es la misma que de la *Justificación 12.3*, de manera que tiene las mismas soluciones (Ec. 50). La segunda es mucho más difícil de resolver, pero las soluciones se encuentran tabuladas como **funciones asociadas de Legendre**. Las condiciones de contorno cíclicas en θ introducen un segundo número cuántico, l, que identifica las soluciones aceptables. La presencia del número cuántico m_l en la segunda ecuación implica, como veremos más adelante, que el intervalo de valores aceptables de m_l está restringido por el valor de l.

Como se ha mostrado en la *Justificación* 12.5, la solución de la ecuación de Schrödinger indica que las funciones de onda aceptables están especificadas por los números cuánticos l y m_l que están restringidos a los valores

$$l = 0, 1, 2, \ldots \qquad m_l = l, l-1, \ldots, -l \tag{65}$$

Nótese que el número cuántico l es no negativo y que, para un valor dado de l, existen $2l + 1$ valores permitidos para m_l. Las funciones de onda normalizadas se identifican por $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$ y se llaman **armónicos esféricos**. Algunos de los armónicos esféricos se han tabulado en la Tabla 12.3 y sus amplitudes a diferentes puntos de la superficie esférica se ilustran en la Figura 12.30.

Tabla 12.3 Armónicos esféricos $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$

l	m_l	Y_{l,m_l}
0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
1	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\cos\theta$
	± 1	$\mp\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2}\text{sen}\,\theta\,\text{e}^{\pm\text{i}\phi}$
2	0	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2}(3\cos^2\theta - 1)$
	± 1	$\mp\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2}\cos\theta\,\text{sen}\,\theta\,\text{e}^{\pm\text{i}\phi}$
	± 2	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2}\text{sen}^2\,\theta\,\text{e}^{\pm 2\text{i}\phi}$
3	0	$\left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$
	± 1	$\mp\left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2}(5\cos^2\theta - 1)\,\text{sen}\,\theta\,\text{e}^{\pm\text{i}\phi}$
	± 2	$\left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2}\text{sen}^2\,\theta\cos\theta\,\text{e}^{\pm 2\text{i}\phi}$
	± 3	$\mp\left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2}\text{sen}^2\,\theta\,\text{e}^{\pm 3\text{i}\phi}$

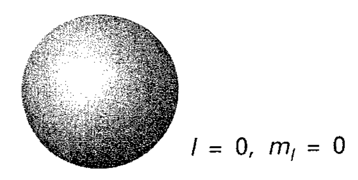
Normalización y ortogonalidad:

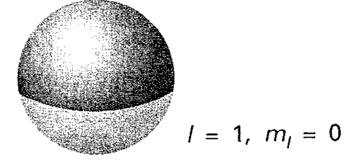
$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y^*_{l',m_l'}Y_{l,m_l}\,\text{sen}\,\theta\,\text{d}\theta\,\text{d}\phi = \delta_{l'l}\delta_{m_l'm_l}$$

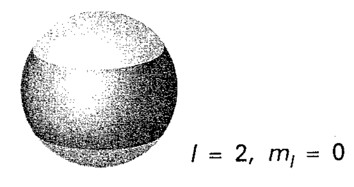
Integral triple

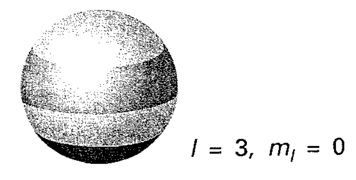
$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y^*_{l'',m_l''}Y_{l',m_l'}Y_{l,m_l}\,\text{sen}\,\theta\,\text{d}\theta\,\text{d}\phi = 0$$

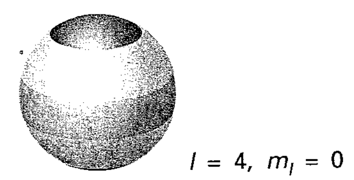
a menos que $m_l'' = m_l + m_l'$ y l'', l', l puedan formar un triángulo.











12.30 Representación de las funciones de onda de una partícula sobre la superficie de una esfera. Obsérvese que el número de nodos aumenta con el valor de l. Todas estas funciones de onda corresponden a $m_l = 0$; un camino alrededor de eje vertical z de la esfera no pasa a través de ningún nodo.

También se deduce de la solución de la ecuación de Schrödinger que la energía E de la partícula está restringida a los valores

$$E = l(l+1)\frac{\hbar^2}{2I} \qquad l = 0, 1, 2, \ldots \tag{66}$$

Vemos que la energía está cuantizada y que es independiente de m_l. Puesto que hay $2l + 1$ funciones de onda diferentes (una para cada valor de m_l) que corresponden a la misma energía, resulta que el nivel con número cuántico l está $(2l + 1)$ veces degenerado.

(b) Momento angular

Clásicamente, la energía de una partícula en rotación está relacionada con su momento angular J según $E = J^2/2I$ (ver *Información adicional 4*). Por lo tanto, comparando esta ecuación con la Ec. 66, podemos deducir que, debido a que la energía está cuantizada, también lo está la magnitud del momento angular, que se encuentra confinado a los valores

$$\text{magnitud del momento angular} = \{l(l+1)\}^{1/2}\hbar \qquad l = 0, 1, 2, \ldots \tag{67a}$$

Ya hemos visto (en el contexto de la rotacion en un plano) que el momento angular alrededor del eje z está cuantizado y que posee los valores

$$\text{componente } z \text{ del momento angular} = m_l\hbar \qquad m_l = l, l-1, \ldots, -l \tag{67b}$$

Una propiedad de (la parte real o imaginaria) de la función de onda $\psi_{l,m_l}(\theta, \phi)$ es que el número de líneas nodales en la función de onda (las posiciones para las que ψ pasa por 0) aumenta al aumentar el valor de l. Esta propiedad refleja el hecho de que un momento angular elevado implica una energía cinética elevada y, por lo tanto, una función de onda más bruscamente doblada. También podemos ver que los estados correspondientes a momentos angulares elevados alrededor del eje z son aquellos en los que las líneas nodales cortan al ecuador: una energía cinética elevada surge del movimiento paralelo al ecuador ya que la curvatura (en esta dirección) es la más pronunciada.

Ilustración

El momento de inercia de H_2 es 4.603×10^{-48} kg m^2. Resulta que

$$\frac{\hbar^2}{2I} = \frac{(1.05457 \times 10^{-34}\ \text{J s})^2}{2 \times (4.603 \times 10^{-48}\ \text{kg m}^2)} = 1.208 \times 10^{-21}\ \text{J}$$

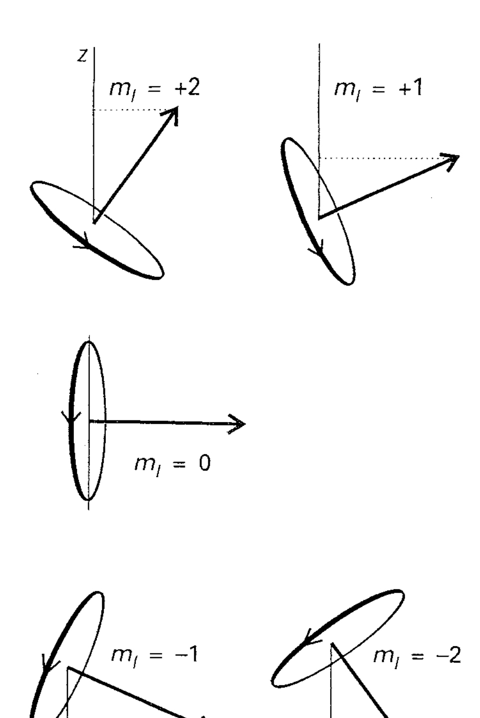
o 1.208 zJ (donde z es el prefijo SI zepto, útil aunque poco empleado, que indica 10^{-21}). Esta energía corresponde a 0.727 kJ mol^{-1}. Los primeros niveles de energía rotacional son por lo tanto 0 ($l = 0$), 2.416 zJ ($l = 1$), 7.248 zJ ($l = 2$) y 14.496 zJ ($l = 3$). Las degeneraciones de estos niveles son 1, 3, 5 y 7, respectivamente (de $2l + 1$) y las magnitudes del momento angular de la molécula son 0, $2^{1/2}\,\hbar$, $6^{1/2}\,\hbar$ y $(12)^{1/2}\,\hbar$ (de la Ec. 67a).

Autoevaluación 12.7 Repetir el cálculo para la molécula de deuterio (misma longitud de enlace, aproximadamente de masa doble).

[Las energías menores en un factor 2;
mismo momento angular y número de componentes]

(c) Cuantización espacial

El resultado que m_l está restringido a los valores $l, l-1, \ldots, -l$ para un valor dado de l significa que la componente del momento angular alrededor del eje z sólo puede tomar $2l + 1$ valores. Si el momento angular se representa por un vector de longitud proporcional a su magnitud



12.31 Orientaciones permitidas del momento angular cuando $l = 2$. Veremos pronto que esta representación es demasiado específica ya que la orientación azimutal del vector (su ángulo alrededor de z) está indeterminada.

(esto es, de longitud $\{l(l+1)\}^{1/2}$ unidades), para representar correctamente el valor de la componente del momento angular, el vector debe estar orientado de manera que su proyección sobre el eje z sea de m_l unidades de longitud. En términos clásicos, esto significa que el plano de rotación de la partícula sólo puede tomar un intervalo discreto de orientaciones (Fig. 12.31). La implicación más destacable es que la orientación de un cuerpo que gira está cuantizada.

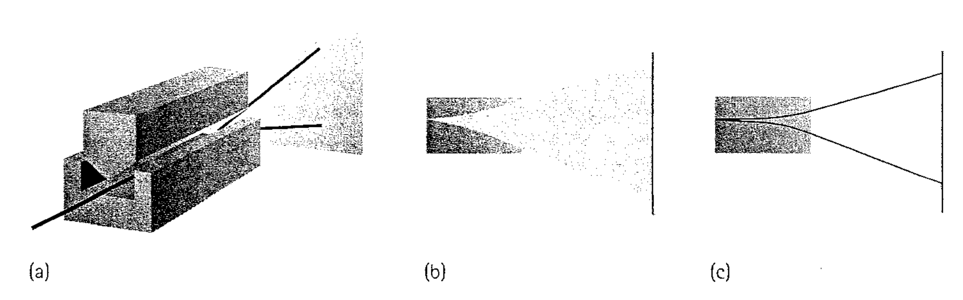
El resultado mecanocuántico de que un cuerpo que gira no puede tomar una orientación arbitraria con respecto a un eje determinado (por ejemplo, un eje definido por la dirección de un campo externo aplicado, eléctrico o magnético) se llama **cuantización espacial**. Esta previsión fue confirmada por un experimento realizado por primera vez por Otto Stern y Walther Gerlach en 1921, quienes dispararon un haz de átomos de plata a través de un campo magnético no homogéneo (Fig. 12.32). La idea que subyace al experimento es que un cuerpo cargado en rotación se comporta como un imán e interacciona con el campo aplicado. De acuerdo con la mecánica clásica, debido a que la orientación del momento angular puede tomar cualquier valor, el imán asociado debería poder tomar cualquier orientación. Puesto que la dirección en la que se desplaza el imán por el campo no homogéneo depende de la orientación del imán, cabe esperar que surja una amplia banda de átomos de la región donde actúa el campo magnético. Sin embargo, de acuerdo con la mecánica cuántica, puesto que el momento angular está cuantizado, el imán asociado sólo puede tener un número discreto de orientaciones y cabe esperar que aparezcan sólo unas cuantas bandas abruptas de átomos.

El resultado del primer experimento realizado por Stern y Gerlach pareció confirmar la predicción clásica. Sin embargo, debido a que el experimento es difícil de realizar correctamente porque las colisiones entre los átomos en el haz difuminan las bandas, al repetirlo con un haz de muy baja intensidad (de manera que las colisiones fuesen menos frecuentes), Stern y Gerlach observaron bandas discretas que confirmaban la predicción cuántica.

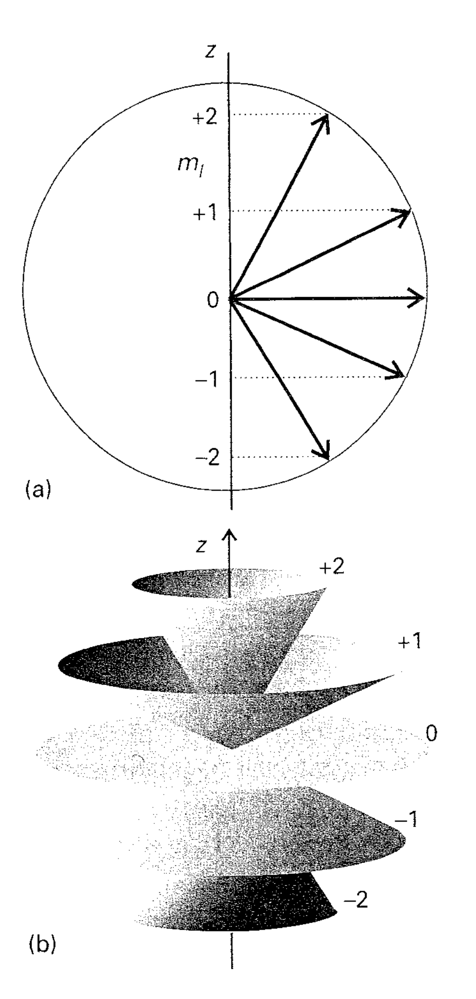
(d) El modelo vectorial

En la discusión precedente, nos hemos referido a la componente z del momento angular (la componente alrededor de un eje arbitrario, que convencionalmente se denomina z) y no hemos hecho referencia a las componentes x e y (las componentes alrededor de los ejes perpendiculares a z). La razón de dicha omisión debe buscarse en que, dado que los operadores para las tres componentes no conmutan entre sí (Sección 11.5e), el principio de incertidumbre prohibe la especificación simultánea, exacta, de más de una componente (a menos que $l = 0$). Por lo tanto, si l_z es conocido, será imposible dar valores a las otras dos componentes. Por este motivo, la ilustración de la Figura 12.31, que está resumida en la Figura 12.33a, conduce a una impresión falsa del estado del sistema, ya que sugiere valores definidos para las componentes x e y. Una imagen mejor debe reflejar la imposibilidad de especificar l_x y l_y si l_z es conocido.

El modelo vectorial del momento angular usa imágenes como las de la Figura 12.33b. Los conos están dibujados con un lado de $\{l(l+1)\}^{1/2}$ unidades y representan la magnitud del momento angular. Cada cono tiene una proyección definida (de m_l unidades) a lo largo



12.32 (a) Disposición experimental para el experimento de Stern-Gerlach: el imán produce un campo no homogéneo. (b) El resultado clásico esperado. (c) La respuesta observada usando átomos de plata.



12.33 (a) Resumen de la Fig. 12.31. No obstante, debido a que el ángulo azimutal del vector alrededor del eje *z* está indeterminado, una representación mejor es la de (b), donde cada vector está situado en su cono con un ángulo azimutal no especificado.

del eje *z*, representando el valor preciso de l_z del sistema. Sin embargo, las proyecciones de l_x y l_y están indefinidas. El vector que representa al estado del momento angular puede ser visto como un vector con su extremo situado en cualquier punto de la abertura del cono. En este momento, no se debe pensar en el barrido del vector alrededor del cono; este aspecto del modelo se añadirá más tarde cuando la imagen pueda sugerir más información.

12.8 Spin

Stern y Gerlach observaron *dos* bandas de átomos de Ag en su experimento. Esta observación parece estar en conflicto con una de las predicciones de la mecánica cuántica, ya que un momento angular *l* lleva a $2l + 1$ orientaciones, que es igual a 2 sólo si $l = \frac{1}{2}$, contrariamente a la premisa de que *l* debe ser entero. El conflicto fue resuelto con la sugerencia de que el momento angular que observaban no era debido al momento angular orbital (el movimiento de un electrón alrededor de su núcleo atómico) sino que surgía a partir del movimiento del electrón alrededor de su propio eje. Este momento angular intrínseco del electrón recibió el nombre de **spin**.

El spin de un electrón no tiene que satisfacer las mismas condiciones de contorno que aquellas partículas que orbitan alrededor de un punto central, de manera que el número cuántico para el momento angular de spin está sujeto a condiciones diferentes. Para distinguir este momento angular de spin del momento angular orbital usamos el número cuántico *s* (en lugar de *l*; y al igual que *l*, *s* es un número no negativo) y m_s para la proyección sobre el eje *z*. La magnitud del momento angular de spin es $\{s(s+1)\}^{1/2}\,\hbar$ y la componente $m_s\hbar$ está restringida a $2s + 1$ valores

$$m_s = s, s-1, \ldots, -s \qquad (68)$$

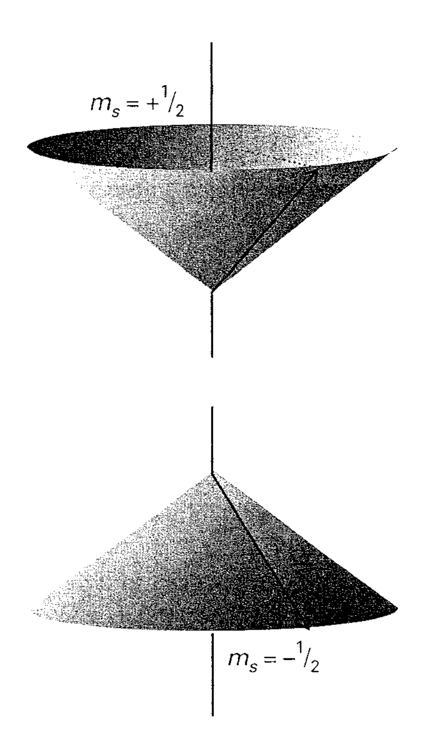
El análisis detallado del spin de una partícula es sofisticado (tiene sus raíces en la relatividad especial) y muestra que la propiedad no debe ser tomada como un movimiento de spin verdadero. Sin embargo, esta imagen puede ser muy útil cuando se usa con cuidado. Para un electrón resulta que sólo está permitido un valor de *s*, designado por $s = \frac{1}{2}$, correspondiente a un momento angular de magnitud $\frac{1}{2}\sqrt{3}\hbar = 0.866\hbar$. Este momento angular de spin es una propiedad intrínseca del electrón, como su masa en reposo y su carga, y cada electrón tiene exactamente el mismo valor: la magnitud del momento angular de spin de un electrón no se puede cambiar. El spin puede estar situado en $2s + 1 = 2$ orientaciones diferentes (Fig. 12.34). Un orientación corresponde a $m_s = +\frac{1}{2}$ (este estado a menudo se identifica por α o $\uparrow$); la otra orientación corresponde a $m_s = -\frac{1}{2}$ (este estado a menudo se identifica por β o $\downarrow$).

El resultado del experimento de Stern y Gerlach puede ser explicado ahora si suponemos que cada átomo de Ag posee un momento angular debido al spin de un electrón individual, ya que las dos bandas de átomos corresponden entonces a una de las dos orientaciones de spin. El porqué de este comportamiento de los átomos se explicará en el Capítulo 13.[8]

Como el electrón, las otras partículas elementales tienen momentos angulares de spin constantes y característicos. Por ejemplo, protones y neutrones son partículas de spin $\frac{1}{2}$ (es decir, $s = \frac{1}{2}$) y un spin invariable con momento angular $(\frac{3}{4})^{1/2}\hbar$. Debido a que las masas de un protón y de un neutrón son mucho mayores que la masa de un electrón, aunque tengan el mismo momento angular de spin, la imagen clásica sería que estas partículas girarían alrededor de sí mismas mucho más lentamente que un electrón. Algunas partículas elementales tienen $s = 1$ y por lo tanto tienen un momento angular de spin intrínseco de magnitud $2^{1/2}\hbar$. Algunos mesones son partículas de spin 1 (como lo son algunos núcleos atómicos), pero para nuestros propósitos, la partícula de spin 1 más importante es el fotón.[9] Veremos la importancia de spin del fotón en el próximo capítulo.

8 Probablemente, ya es familiar desde química general que la configuración fundamental del átomo de plata es $[Kr]4d^{10}5s^1$, con un único electrón desapareado fuera de una capa cerrada.

9 Un fotón tiene una masa en reposo cero, una energía $h\nu$, un momento lineal h/λ o $h\nu/c$, un momento angular intrínseco de $2^{1/2}\hbar$ y viaja a la velocidad *c*.



12.34 Un electrón de spin ($s = \frac{1}{2}$) sólo puede tomar dos orientaciones con respecto a un eje especificado. Un electrón α (arriba) es un electrón con $m_s = +\frac{1}{2}$; un electrón β (abajo) es un electrón con $m_s = -\frac{1}{2}$. El vector que representa la magnitud de un momento angular de spin está situado en un ángulo de 55° del eje z [exactamente en arcos $(1/3^{1/2})$].

Las partículas con spin semientero se llaman **fermiones** y aquellas con spin entero (incluyendo 0) se llaman **bosones**. Así, electrones y protones son fermiones y los fotones son bosones. Es una característica fundamental de la naturaleza que todas las partículas elementales que constituyen la materia sean fermiones mientras que las partículas elementales que son responsables de las fuerzas que ligan los fermiones entre sí son bosones. (Los fotones, por ejemplo, transmiten la fuerza electromagnética que liga las partículas cargadas entre sí.) Por lo tanto, la materia es un conjunto de fermiones sostenido por fuerzas transportadas por bosones.

Las propiedades del momento angular que hemos desarrollado se resumen en la Tabla 12.4. Como se menciona allí, cuando usamos los números cuánticos l y m_l hablamos de momento angular orbital (circulación en el espacio); cuando usamos s y m_s hablamos de momento angular de spin (momento angular intrínseco); y cuando usamos j y m_j hablamos de cualquiera de los dos (o, en algunos contextos como los descritos en el Capítulo 13, una combinación de momento orbital y de spin).

Tabla 12.4 Momento angular

Los números cuánticos:
- Número cuántico del momento angular orbital: $l = 0, 1, 2, \ldots$
- Número cuántico magnético orbital: $m_l = 0, \pm 1, \ldots, \pm l$
- Número cuántico del momento angular de spin: $s = \frac{1}{2}$
- Número cuántico magnético de spin: $m_s = \pm\frac{1}{2}$

En general:
- Número cuántico del momento angular: j
- Número cúantico magnético: m_j

La magnitud de un momento angular es igual a $\{j(j+1)\}^{1/2}\hbar$ y la componente z del momento angular es igual a $m_j\hbar$ con los $2j + 1$ valores, $j, j-1, \ldots, -j$.

Para el momento angular de un sistema compuesto, ver Sección 13.8.

Ideas clave

Movimiento de traslación

12.1 Partícula en una caja
- ☐ partícula en una caja
- ☐ pozo cuadrado infinito
- ☐ condiciones de contorno
- ☐ número cuántico
- ☐ energía del punto cero (9)
- ☐ principio de correspondencia
- ☐ ortogonal (12*a*)
- ☐ notación bracket de Dirac (12*b*, 39)
- ☐ delta de Kronecker
- ☐ niveles de energía (7)
- ☐ funciones de onda (7)

12.2 Movimiento en dos dimensiones
- ☐ técnica de separación de variables
- ☐ degeneración

12.3 Efecto túnel
- ☐ efecto túnel
- ☐ probabilidad de transmisión

Movimiento de vibración

- ☐ movimiento armónico
- ☐ constante de fuerza
- ☐ potencial parabólico

12.4 Niveles de energía
- ☐ niveles de energía (31)
- ☐ funciones de onda (34)

12.5 Funciones de onda
- ☐ elemento de matriz
- ☐ función gaussiana
- ☐ polinomio de Hermite
- ☐ teorema del virial (45)
- ☐ función error (46)

Movimiento de rotación

12.6 Rotación en dos dimensiones
- ☐ condiciones de contorno cíclicas
- ☐ representación vectorial
- ☐ niveles de energía (48)
- ☐ funciones de onda (50)

12.7 Rotación en tres dimensiones
- ☐ laplaciana (60)
- ☐ colatitud
- ☐ azimut
- ☐ legendriano (64)
- ☐ función asociada de Legendre
- ☐ armónicos esféricos
- ☐ cuantización espacial
- ☐ niveles de energía (66)

12.8 Spin
- ☐ spin
- ☐ fermión
- ☐ bosón

Lecturas adicionales

Artículos de interés general

G.L. Breneman, The two-dimensional particle in a box. *J. Chem. Educ.* **67**, 866 (1990).

H-F. Blanck, Introduction to a quantum mechanical harmonic oscillator using a modified particle-in-a-box problem. *J. Chem. Educ.* **69**, 98 (1992).

K. Volkamer y M.W. Lerom, More about the particle -in-a-box system: the confinement of matter and the wave-particle dualism. *J. Chem. Educ.* **69**, 100 (1992).

C.A. Hollingsworth, Accidental degeneracies of the particle in a box. *J. Chem. Educ.* **67**, 999 (1990).

W.-K. Li y S.M. Blinder, Particle in an equilateral triangle: exact solution of a nonseparable problem. *J. Chem. Educ.* **64**, 130 (1987).

T. McDermott y G. Henderson, Spherical harmonics in a cartesian frame. *J. Chem. Educ.* **67**, 915 (1990).

K.V. Mikkelsen y M.A. Ratner, Electron tunneling in solid-state electron-transfer reactions. *Chem Rev.* **87**, 113 (1987).

Y.Q. Liang, H. Zhang y Y.X. Dardenne, Momentum distributions for a particle in a box. *J. Chem. Educ.* **72**, 148 (1995).

G.I. Gellene, Resonant states of a one-dimensional piecewise constant potential. *J. Chem. Educ.* **72**, 1015 (1995).

Textos y fuentes de datos e información

P.W. Atkins, *Quanta: a handbook of concepts.* Oxford University Press (1991).

P.W. Atkins y R.S. Friedman, *Molecular quantum mechanics.* Oxford University Press (1997).

P.J.E. Peebles, *Quantum mechanics.* Princeton University Press, Princeton (1992).

G.C. Schatz y M.A. Ratner, *Quantum mechanics in chemistry.* Ellis Horwood/Prentice-Hall, Hemel Hempstead (1993).

J.P. Lowe, *Quantum chemistry.* Academic Press, San Diego (1993).

R.E. Christofferson, *Basic principles and techniques of molecular quantum mechanics.* Springer, New York (1989).

D.A. McQuarrie, *Quantum chemistry.* University Science Books, Mill Valley (1983).

L. Pauling y E.B. Wilson, *Introduction to quantum mechanics.* McGraw-Hill, New York (1935).

Ejercicios

12.1 (a) Calcular las separaciones de energía en joules, kilojoules por mol, electronvolts y centímetros recíprocos entre los niveles (a) $n = 2$ y $n = 1$, (b) $n = 6$ y $n = 5$ de un electrón en una caja que tiene una longitud de 1.0 nm.

12.1 (b) Calcular las separaciones de energía en joules, kilojoules por mol, electronvolts y centímetros recíprocos entre los niveles (a) $n = 3$ y $n = 1$, (b) $n = 7$ y $n = 6$ de un electrón en una caja que tiene una longitud de 1.50 nm.

12.2 (a) Calcular la probabilidad de que una partícula sea encontrada entre $0.49L$ y $0.51L$ en una caja de longitud L cuando tiene (a) $n = 1$, (b) $n = 2$. Considerar la función de onda constante en dicho intervalo.

12.2 (b) Calcular la probabilidad de que una partícula sea encontrada entre $0.65L$ y $0.67L$ en una caja de longitud L cuando tiene (a) $n = 1$, (b) $n = 2$. Considerar la función de onda constante en dicho intervalo.

12.3 (a) Calcular los valores esperados de p y p^2 para una partícula en el estado $n = 1$ en un potencial de pozo cuadrado.

12.3 (b) Calcular los valores esperados de p y p^2 para una partícula en el estado $n = 2$ en un potencial de pozo cuadrado.

12.4 (a) ¿Cuáles son las posiciones más probables de una partícula en una caja de longitud L en el estado $n = 3$?

12.4 (b) ¿Cuáles son las posiciones más probables de una partícula en una caja de longitud L en el estado $n = 5$?

12.5 (a) Considerar una partícula en una caja cúbica. ¿Cuál será la degeneración del nivel que tiene una energía tres veces la del estado de menor energía?

12.5 (b) Considerar una partícula en una caja cúbica. ¿Cuál será la degeneración del nivel que tiene una energía $\frac{14}{3}$ veces la del estado de menor energía?

12.6 (a) Calcular el cambio de porcentaje en un nivel de energía dado de una partícula en una caja cúbica cuando la longitud del eje del cubo es diminuida un 10 % en cada dirección.

12.6 (b) Una molécula de nitrógeno está confinada en una caja cúbica de volumen 1.00 m^3. Asumiendo que la molécula tenga una energía igual a $\frac{3}{2}kT$ a $T = 300$ K, ¿cuál es el valor de $n = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$ para esta partícula? ¿Cuál será la separación entre los niveles n y $n + 1$? ¿Cuál es

su longitud de onda de de Broglie? ¿Sería apropiado describir esta partícula como clásica?

12.7 (a) Calcular la energía del punto cero de un oscilador armónico constituido por una partícula de masa 2.33×10^{-26} kg y constante de fuerza 155 N m^{-1}.

12.7 (b) Calcular la energía del punto cero de un oscilador armónico constituido por una partícula de masa 5.16×10^{-26} kg y constante de fuerza 285 N m^{-1}.

12.8 (a) Para un oscilador armónico constituido por una masa 1.33×10^{-25} kg, la diferencia entre niveles de energía adyacentes es 4.82×10^{-21} J. Calcular la constante de fuerza del oscilador.

12.8 (b) Para un oscilador armónico constituido por una masa 2.88×10^{-25} kg, la diferencia entre niveles de energía adyacentes es 3.17 zJ. Calcular la constante de fuerza del oscilador.

12.9 (a) Calcular la longitud de onda del fotón necesaria para excitar la transición entre niveles de energía vecinos de un oscilador armónico de masa igual a la de un protón (1.0078 u) y constante de fuerza 855 N m^{-1}.

12.9 (b) Calcular la longitud de onda del fotón necesaria para excitar la transición entre niveles de energía vecinos de un oscilador armónico de masa igual a la de un átomo de oxígeno (15.9949 u) y constante de fuerza 544 N m^{-1}.

12.10 (a) Rehacer el Ejercicio 12.9a y calcular la longitud de onda que resultaría si se doblara la masa de la partícula.

12.10 (b) Rehacer el Ejercicio 12.9b y calcular la longitud de onda que resultaría si se doblara la masa de la partícula.

12.11 (a) Calcular las energías de excitación mínimas de (a) un péndulo de longitud 1.0 m sobre la superficie de la Tierra, (b) el volante de un reloj de cuerda ($\nu = 5$ Hz).

12.11 (b) Calcular las energías de excitación mínimas de (a) un reloj de cuarzo de 33 KHz, (b) el enlace entre dos átomos de O en O_2, para los cuales $k = 1177$ N m^{-1}.

12.12 (a) Confirmar que la función de onda del estado fundamental de un oscilador armónico unidimensional dado en la Tabla 12.1 es una solución de la ecuación de Schrödinger para el oscilador y que su energía es $\frac{1}{2}\hbar\omega$.

12.12 (b) Confirmar que la función de onda del primer estado excitado de un oscilador armónico unidimensional dado en la Tabla 12.1 es una solución de la ecuación de Schrödinger para el oscilador y que su energía es $\frac{3}{2}\hbar\omega$.

12.13 (a) Suponiendo que las vibraciones de una molécula de $^{35}Cl_2$ son equivalentes a las de un oscilador armónico con una constante de fuerza $k = 329$ N m^{-1}, ¿cuál será la energía del punto cero de la vibración de esta molécula? La masa de un átomo de ^{35}Cl es 34.9688 u.

12.13 (b) Suponiendo que las vibraciones de una molécula de $^{14}N_2$ son equivalentes a las de un oscilador armónico con una constante de fuerza $k = 2293.8$ N m^{-1}, ¿cuál será la energía del punto cero de la vibración de esta molécula? La masa de un átomo de ^{14}N es 14.0031 u.

12.14 (a) La función de onda $\psi(\phi)$, para el movimiento de una partícula en un anillo tiene la forma $\psi = Ne^{im_l\phi}$. Determinar la constante de normalización, N.

12.14 (b) Confirmar que las funciones de onda de una partícula en un anillo con valores diferentes del número cuántico m_l son ortogonales.

12.15 (a) Una masa puntual gira en un círculo con $l = 1$. Calcular la magnitud de su momento angular y las proyecciones posibles del momento angular sobre un eje arbitrario.

12.15 (b) Una masa puntual gira en un círculo con $l = 2$. Calcular la magnitud de su momento angular y las proyecciones posibles del momento angular sobre un eje arbitrario.

12.16 (a) Dibujar diagramas vectoriales escalados para representar los estados (a) $s = \frac{1}{2}$, $m_s = +\frac{1}{2}$, (b) $l = 1$, $m_l = +1$, (c) $l = 2$, $m_l = 0$.

12.16 (b) Dibujar el diagrama vectorial para todos los estados permitidos de una partícula con $l = 6$.

Problemas

Problemas numéricos

12.1 Calcular la separación entre los dos niveles inferiores de una molécula de O_2 en un recipiente unidimensional de longitud 5.0 cm. ¿A qué valor de n la energía de la molécula alcanzará $\frac{1}{2}kT$ a 300 K y cuál será la separación entre dicho nivel y uno inmediatamente inferior?

12.2 En una burda primera aproximación, un electrón π en un polieno lineal puede ser considerado como una partícula en una caja unidimensional. El polieno β-caroteno contiene 22 átomos de C conjugados y la distancia internuclear promedio es 140 pm. Cada estado hasta $n = 11$ está ocupado por 2 electrones. Calcular (a) la energía de separación entre el estado fundamental y el primer estado excitado en que un electrón ocupa el estado con $n = 12$, (b) la frecuencia de la radiación requerida para producir una transición entre estos dos estados y (c) la probabilidad total de encontrar un electrón entre los átomos de C 11 y 12 en el estado fundamental de la molécula con 22 electrones.

12.3 Para la expresión de la frecuencia de vibración de una molécula diatómica en lugar de la masa se usa la masa efectiva $\mu = m_A m_B/(m_A + m_B)$, donde m_A y m_B son las masas de los átomos individuales. Los datos de la página siguiente sobre números de ondas de absorción infrarroja (en cm^{-1}) de moléculas están sacados de *Spectra of diatomic molecules*, G. Herzberg, van Nostrand (1950).

$H^{35}Cl$	$H^{81}Br$	HI	CO	NO
2990	2650	2310	2170	1904

Calcular las constantes de fuerza de los enlaces y ordenarlos según rigidez creciente.

12.4 La rotación de una molécula de $^1H^{127}I$ se puede dibujar como el movimiento orbital de un átomo de H a una distancia de 160 pm de un átomo de I estacionario. (Esto es una buena imagen; para ser más precisos, ambos átomos giran alrededor de su centro de masas común, que está muy próximo al núcleo de I.) Suponer que la molécula gira sólo en un plano. Calcular la energía necesaria para excitar la molécula a que tenga rotación. ¿Cuál, aparte del 0, será el momento angular mínimo de la molécula?

12.5 Calcular las energías de los cuatro primeros niveles rotacionales de $^1H^{127}I$ que pueden girar libremente en tres dimensiones, usando para su momento de inercia $I = \mu R^2$, con $\mu = m_H m_I/(m_H + m_I)$ y $R = 160$ pm.

Problemas teóricos

12.6 Establecer la ecuación de Schrödinger para una partícula de masa m en un pozo cuadrado tridimensional de lados L_1, L_2 y L_3. Mostrar que la función de onda está definida por tres números cuánticos y que la ecuación de Schrödinger es separable. Encontrar los niveles de energía y particularizar el resultado a una caja cúbica de arista L.

12.7 La función de onda dentro de una barrera larga de altura V es $\psi = N\,e^{-\kappa x}$. Calcular (a) la probabilidad de que la partícula esté dentro de la barrera y (b) la profundidad media de penetración de la partícula dentro de la barrera.

12.8 Confirmar que la función de la forma e^{-gx^2} es una solución de la ecuación de Schrödinger para el estado fundamental de un oscilador armónico y encontrar la expresión para g en términos de la masa y la constante de fuerza del oscilador.

12.9 Calcular la energía cinética media de un oscilador armónico usando las relaciones de la Tabla 12.1.

12.10 Calcular los valores de $\langle x^3\rangle$ y $\langle x^4\rangle$ para el oscilador armónico usando las relaciones de la Tabla 12.1.

12.11 Determinar los valores de $\Delta x = \{\langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2\}^{1/2}$ y $\Delta p = \{\langle p^2\rangle - \langle p\rangle^2\}^{1/2}$ para (a) una partícula en una caja de longitud L y (b) un oscilador armónico. Discutir estas cantidades haciendo referencia al principio de incertidumbre.

12.12 Veremos en el Capítulo 16 que las intensidades de las transiciones espectroscópicas entre los estados vibracionales de una molécula son proporcionales al cuadrado de la integral $\int \psi_{\upsilon'}\, x\, \psi_\upsilon\, dx$ sobre todo el espacio. Usar las relaciones entre los polinomios de Hermite dados en la Tabla 12.1 para mostrar que las únicas transiciones permitidas son aquellas para las que $\upsilon' = \upsilon \pm 1$ y evaluar la integral en dichos casos.

12.13 Emplear el teorema del virial para obtener una expresión para la relación entre la energía cinética media y la energía potencial media de un electrón en un átomo de hidrógeno.

12.14 Evaluar la componente z del momento angular y de la energía cinética de una partícula en un anillo que está descrito por las funciones de onda (no normalizadas) (a) $e^{i\phi}$, (b) $e^{-2i\phi}$, (c) $\cos\phi$ y (d) $(\cos\chi)e^{i\phi} + (\text{sen}\,\chi)e^{-i\phi}$.

12.15 Confirmar que los armónicos esféricos (a) $Y_{0,0}$, (b) $Y_{2,-1}$ y (c) $Y_{3,+3}$, satisfacen la ecuación de Schrödinger para la partícula que puede girar libremente en tres dimensiones y hallar su energía y momento angular en cada caso.

12.16 Confirmar que $Y_{3,+3}$ está normalizado a 1. (La integración requerida es sobre la superficie de una esfera.)

12.17 Derivar una expresión en términos de l y m_l para el ángulo mitad medido desde el vértice del cono usado para representar el momento angular según el modelo vectorial. Evaluar la expresión para un spin α. Mostrar que el mínimo ángulo posible se aproxima a 0 cuando $l \rightarrow \infty$.

12.18 Mostrar que la función $f = \cos ax \cos by \cos cz$ es una función propia de ∇^2 y determinar su valor propio.

12.19 Derivar (en coordenadas cartesianas) los operadores mecanocuánticos para las tres componentes del momento angular partiendo de la definición clásica de momento angular, $l = r \times p$. Mostrar que cualquier par de componentes no conmutan y encontrar sus conmutadores.

12.20 Partiendo de la definición $l_z = xp_y - yp_x$, probar que en cordenadas esféricas $\hat{l}_z = -i\hbar\partial/\partial\phi$.

Problemas adicionales proporcionados por Carmen Giunta y Charles Trapp

12.21 La microscopia de efecto túnel es una técnica de imágenes basada en la detección de los electrones que pasan por efecto túnel a través del vacío entre una muestra conductora y una punta de una sonda conductora. La corriente túnel es muy sensible a la distancia entre la punta y la muestra, tan sensible que mediante dicha técnica se ha podido conseguir la imagen de los átomos. Para obtener una idea de la dependencia con la distancia de esta corriente túnel, suponer que la función de onda de un electrón en la separación entre la muestra y la punta viene dada por $\psi = Be^{-\kappa x}$, donde $\kappa = \{2m_e(V - E)/\hbar^2\}^{1/2}$; tomar que $V - E$ sea 2.0 eV. ¿En qué factor disminuirá la corriente si la sonda se mueve desde 0.50 nm a 0.60 nm de la superficie?

12.22 Una partícula está confinada a moverse en una caja monodimensional de longitud L. (a) Si la partícula es clásica, mostrar que el valor medio de x es igual a $\frac{1}{2}L$ y que el valor cuadrático medio es $L/3^{1/2}$. (b) Mostrar que, para valores elevados de n, una partícula cuántica se aproxima a los valores clásicos. Este resultado es un ejemplo de un principio muy general llamado *principio de correspondencia*, que establece que, para valores muy elevados de los números cuánticos, la mecánica cuántica se aproxima a la mecánica clásica.

13 Estructura atómica y espectros atómicos

Estructura y espectros de átomos hidrogenoides

13.1 Estructura de átomos hidrogenoides
13.2 Orbitales atómicos y sus energías
13.3 Transiciones espectroscópicas y reglas de selección

Estructura de átomos multielectrónicos

13.4 La aproximación orbital
13.5 Orbitales de campo autoconsistente

Espectros de átomos complejos

13.6 Defectos cuánticos y límites de ionización
13.7 Estados singulete y triplete
13.8 Acoplamiento spin-órbita
13.9 Términos espectrales y reglas de selección
13.10 Efecto de campos magnéticos

Ideas clave

Lecturas adicionales

Ejercicios

Problemas

Los principios de la mecánica cuántica introducidos en los dos capítulos precedentes serán ahora empleados para describir la estructura interna de los átomos. Veremos qué información experimental se puede obtener a partir del estudio del espectro del átomo de hidrógeno. Lüego estableceremos la ecuación de Schrödinger para un electrón en un átomo y la separaremos en una parte angular y una parte radial. Las funciones de onda obtenidas son los "orbitales atómicos" de los átomos hidrogenoides. Posteriormente, utilizaremos estos orbitales hidrogenoides para describir las estructuras de los átomos multielectrónicos. Conjuntamente con el principio de exclusión de Pauli, justificaremos la periodicidad de las propiedades atómicas. Los espectros de los átomos multielectrónicos son más complicados que los del hidrógeno, pero se aplican los mismos principios. En las secciones finales del capítulo veremos cómo se describen tales espectros en forma de términos espectrales, el origen de los detalles finos y de su aparición y los efectos sobre ellos de un campo magnético aplicado.

En este capítulo veremos cómo emplear la mecánica cuántica para describir la **estructura electrónica** de un átomo, la disposición de los electrones alrededor del núcleo. Los conceptos que encontraremos son fundamentales para entender las estructuras y las reacciones de átomos y moléculas y tienen múltiples aplicaciones químicas. Necesitamos distinguir entre dos tipos de átomos. Un **átomo hidrogenoide** es un átomo o un ion monoelectrónico de número atómico Z; ejemplos son H, He^{+}, Li^{2+} y U^{91+}. Un **átomo multielectrónico** es un átomo o ion con más de un electrón; los ejemplos incluyen todos los átomos neutros excepto el H. Así, incluso el He, con sólo 2 electrones, es un átomo multielectrónico. Los átomos hidrogenoides son importantes debido a que se pueden resolver exactamente sus ecuaciones de Schrödinger. Proporcionan también un conjunto de conceptos que son útiles para describir las estructuras de los átomos multielectrónicos y las estructuras de las moléculas (Capítulo 14).

Una de las principales técnicas experimentales para determinar las estructuras electrónicas de los átomos es la **espectroscopia**, basada en la detección y análisis de la radiación electromagnética absorbida o emitida por una especie. El registro de la intensidad espectral como función de la frecuencia (ν), longitud de onda (λ) o número de ondas ($\tilde{\nu}$)[1] de la ra-

1 La relación entre estas cantidades ya fue descrita en la *Introducción*: $\nu = c/\lambda$, $\tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$.

diación emitida o absorbida por un átomo o una molécula se llama su **espectro** (del término griego que significa "aparición"). El espectro de un átomo consiste en una serie de "líneas" o picos de emisión o absorción bien definidos.

Estructura y espectros de átomos hidrogenoides

Cuando se provoca una descarga eléctrica a través de hidrógeno gaseoso, las moléculas de H_2 se disocian y los átomos de H energéticamente excitados que se producen emiten luz de frecuencias discretas (Fig. 13.1). La primera contribución importante a la interpretación de estos espectros pertenece al maestro de escuela suizo Johann Balmer, quien apuntó en 1885 que (en términos modernos) los números de onda de las líneas en la región visible se ajustan a la expresión

$$\tilde{\nu} \propto \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \qquad n = 3, 4, \ldots$$

Las transiciones que describe esta fórmula constituyen la llamada **serie de Balmer**. Al descubrirse nuevas líneas en el ultravioleta, formando la **serie de Lyman**, y en el infrarrojo, formando la **serie de Paschen**, el espectroscopista sueco Johannes Rydberg dedujo (en 1890) que todas ellas se ajustaban a la expresión

$$\tilde{\nu} = \mathcal{R}_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \qquad \mathcal{R}_H = 109\,677 \text{ cm}^{-1} \tag{1}$$

con $n_1 = 1$ (la serie de Lyman), 2 (la serie de Balmer) y 3 (la serie de Paschen) y que en cada caso $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \ldots$. La constante $\mathcal{R}_H$ se llama ahora la **constante de Rydberg** para el átomo de hidrógeno.

Ilustración

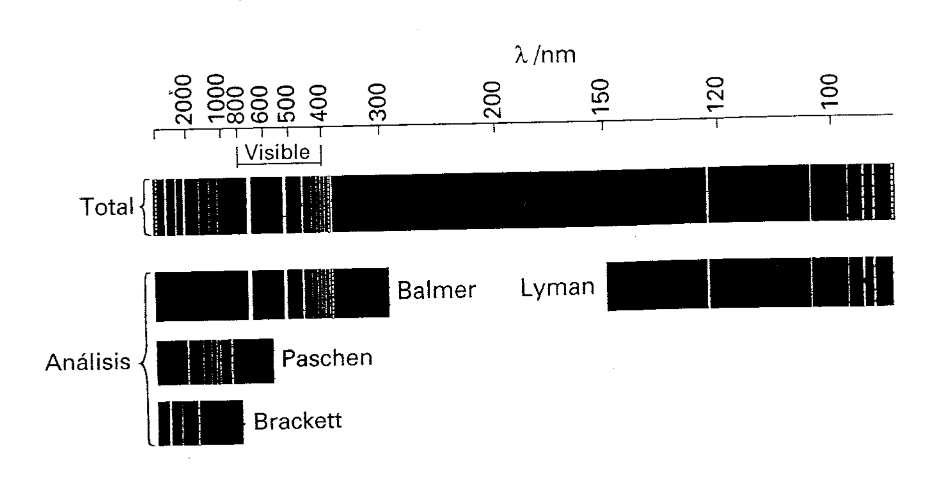
La transición con la longitud de onda más larga (el menor número de ondas) en la serie de Lyman ($n_1 = 1$) es una con $n_2 = 2$; su número de ondas es

$$\tilde{\nu} = \mathcal{R}_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = (109\,677 \text{ cm}^{-1}) \times \tfrac{3}{4} = 82\,258 \text{ cm}^{-1}$$

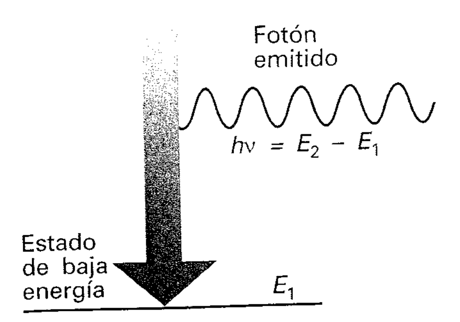
Por lo tanto, su longitud de onda es

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{1}{8.2258 \times 10^6 \text{ m}^{-1}} = 1.2157 \times 10^{-7} \text{ m}$$

o 121.57 nm, en la región ultravioleta de vacío del espectro.



13.1 Espectro del átomo de hidrógeno. Se muestran, tanto el espectro observado como su resolución en las series solapadas. Nótese que la serie de Balmer aparece en la región visible.



13.2 La energía se conserva cuando se emite un fotón, por lo que la diferencia en la energía del átomo antes y después de la emisión debe ser igual a la energía del fotón emitido.

Autoevaluación 13.1 Calcular la transición de longitud de onda más corta en la serie de Paschen.

[821 nm]

La forma de la Ec. 1 sugiere que se puede escribir el número de ondas de cada línea espectral como la diferencia de dos **términos**, cada uno de la forma

$$T_n = \frac{\mathcal{R}_{\mathrm{H}}}{n^2} \tag{2}$$

El **principio de combinación de Ritz** dice que el *número de ondas de cualquier línea espectral es la diferencia entre dos términos.* Decimos que dos términos T_1 y T_2 se "combinan" para producir una línea espectral de número de ondas

$$\tilde{\nu} = T_1 - T_2 \tag{3}$$

El principio de combinación de Ritz se aplica a todos los tipos de átomos y moléculas, pero sólo para los átomos hidrogenoides hace que los términos tengan la forma simple (constante)/n^2. El principio de combinación de Ritz es fácilmente explicable sobre la base de los fotones y la conservación de la energía. Así, una línea espectroscópica surge a partir de la transición de un átomo de un nivel de energía (un término) a otro (otro término) con la emisión de la diferencia de energía en forma de fotón (Fig. 13.2). Esta interpretación conduce a la **condición de frecuencia de Bohr**, la cual dice que, cuando un átomo cambia su energía en ΔE, la diferencia es emitida como un fotón de frecuencia ν, donde

$$\Delta E = h\nu \tag{4}$$

Así, si cada término espectral representa una energía hcT, la diferencia en energía cuando un átomo sufre una transición entre dos términos es $\Delta E = hcT_1 - hcT_2$ y la frecuencia de la luz emitida viene dada por $\nu = cT_1 - cT_2$. Esta expresión se reescribe en la fórmula de Ritz cuando se expresa en términos de números de onda (dividiendo por c).

Puesto que las observaciones espectroscópicas muestran que la radiación electromagnética es absorbida y emitida por átomos sólo para ciertos números de onda, resulta que sólo ciertos estados de energía de los átomos están permitidos. Nuestra labor en la primera parte de este capítulo será determinar el origen de esta cuantización de la energía, encontrar los niveles de energía y obtener el valor de $\mathcal{R}_{\mathrm{H}}$.

13.1 Estructura de átomos hidrogenoides

La energía potencial de Coulomb de un electrón en un átomo hidrogenoide de número atómico Z (y carga nuclear Ze) es

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{5}$$

donde r es la distancia del electrón al núcleo y ε_0 es la permitividad del vacío. Por lo tanto, el hamiltoniano para el electrón y el núcleo de masa m_{N} es

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{E}_{\mathrm{C,\,electrón}} + \hat{E}_{\mathrm{C,\,núcleo}} + \hat{V} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_{\mathrm{N}}}\nabla_{\mathrm{N}}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\end{aligned} \tag{6}$$

Los subíndices de ∇^2 indican la diferenciación respecto a las coordenadas del electrón o del núcleo.

(a) Separación del movimiento interno

La intuición física sugiere que la ecuación de Schrödinger completa debería separase en dos ecuaciones, una para el movimiento del átomo como un todo a través del espacio y otra para el movimiento del electrón relativo al núcleo. Ya hemos solucionado la primera de estas ecuaciones, puesto que corresponde al movimiento de traslación libre de una partícula de masa $m = m_e + m_N$ (Sección 11.5). La estrategia inicial del cálculo es, por tanto, separar el movimiento relativo del electrón y del núcleo del movimiento del átomo como un todo. Como veremos en la *Justificación 13.1*, la expresión resultante para el hamiltoniano del movimiento interno del electrón relativo al núcleo es

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_N} \tag{7}$$

La cantidad μ se llama **masa reducida**. La masa reducida es muy similar a la masa del electrón debido a que m_N, la masa del núcleo, es mucho más elevada que la masa de un electrón, así $1/\mu \approx 1/m_e$. Excepto en los trabajos de mayor precisión, prácticamente siempre se puede reemplazar la masa reducida por m_e.

Justificación 13.1

Considerar un sistema unidimensional en el que la energía potencial dependa sólo de la separación de las dos partículas; la energía total es

$$E = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + V$$

donde $p_1 = m_1\dot{x}_1$ y $p_2 = m_2\dot{x}_2$; el punto significa diferenciación con respecto al tiempo. El centro de masas (Fig. 13.3) está localizado en

$$X = \frac{m_1}{m}x_1 + \frac{m_2}{m}x_2 \qquad m = m_1 + m_2$$

y la separación de las partículas es $x = x_1 - x_2$. Resulta que

$$x_1 = X + \left(\frac{m_2}{m}\right)x \qquad x_2 = X + \left(\frac{m_1}{m}\right)x$$

El momento lineal de las partículas puede ser expresado en términos de x y X:

$$p_1 = m_1\dot{x}_1 = m_1\dot{X} + \left(\frac{m_1 m_2}{m}\right)\dot{x}$$

$$p_2 = m_2\dot{x}_2 = m_2\dot{X} - \left(\frac{m_1 m_2}{m}\right)\dot{x}$$

Resultando que

$$\frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} = \tfrac{1}{2}m\dot{X}^2 + \tfrac{1}{2}\mu\dot{x}^2$$

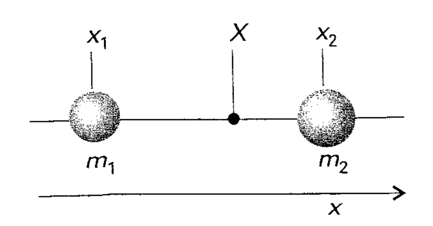
donde μ viene dada por la Ec. 7. Escribiendo $P = m\dot{X}$ para el momento lineal del sistema como un todo y definiendo p como $\mu\dot{x}$, encontramos

$$E = \frac{P^2}{2m} + \frac{p^2}{2\mu} + V$$

Por lo tanto, el hamiltoniano correspondiente (generalizado a tres dimensiones) es

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{\text{c.m.}} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V$$

donde el primer término es la diferencia con respecto a las coordenadas del centro de masas y el segundo con respecto a las coordenadas relativas.



13.3 Coordenadas empleadas para discutir la separación del movimiento relativo de dos partículas del movimiento del centro de masas.

Ahora escribamos la función de onda total como el producto $\psi_{total} = \psi_{c.m.}\,\psi$, donde el primer factor es una función de onda sólo de las coordenadas del centro de masas y el segundo es una función sólo de las coordenadas relativas. La ecuación de Schrödinger total, $H\psi_{total} = E_{total}\psi_{total}$, entonces se separa de acuerdo con el argumento que ya hemos empleado dos veces:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{c.m.}\psi_{c.m.} = E_{c.m.}\psi_{c.m.}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi$$

con $E_{total} = E_{c.m.} + E$.

A partir de ahora sólo consideraremos coordenadas relativas internas. La ecuación de Schrödinger, $H\psi = E\psi$, es

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi = E\psi \tag{8}$$

Ya que la energía potencial es centrosimétrica (independiente del ángulo), podemos sospechar que esta ecuación será separable en los componentes radial y angular. Por lo tanto, escribamos

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\,Y(\theta, \phi) \tag{9}$$

y examinemos si la ecuación de Schrödinger puede separase en dos ecuaciones, una para R y la otra para Y. Como veremos en la *Justificación 13.2*, la ecuación es separable y las ecuaciones que hemos de resolver son

$$\Lambda^2 Y = -l(l+1)\,Y \tag{10}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr}\right) + V_{ef}R = ER \tag{11}$$

donde

$$V_{ef} = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \tag{12}$$

Justificación 13.2

La laplaciana en tres dimensiones viene dada por la Ec. 12.63, por lo que la ecuación de Schrödinger en la Ec. 8 es

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} + \frac{1}{r^2}\Lambda^2\right)RY + VRY = ERY$$

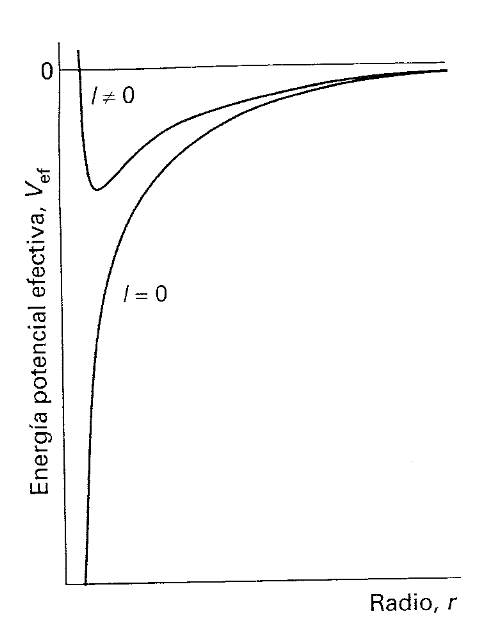
Puesto que R sólo depende de r e Y sólo depende de las coordenadas angulares, esta ecuación se reescribe como

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(Y\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2Y}{r}\frac{dR}{dr} + \frac{R}{r^2}\Lambda^2 Y\right) + VRY = ERY$$

Si multiplicamos todo por r^2/RY, obtenemos

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R}\left(r^2\frac{d^2R}{dr^2} + 2r\frac{dR}{dr}\right) + Vr^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu Y}\Lambda^2 Y = Er^2$$

Llegados a este punto, utilizamos el argumento usual. El término en Y es el único que depende de las variables angulares, por lo que ha de ser una constante. Cuando escribimos esta constante como $\hbar^2 l(l+1)/2\mu$, se obtiene de inmediato la Ec. 12.



13.4 Energía potencial efectiva de un electrón en un átomo de hidrógeno. Cuando el electrón tiene momento angular cero, la energía potencial efectiva es la energía potencial de Coulomb. Cuando el electrón tiene un momento angular distinto de cero, el efecto centrífugo conduce a la aparición de una contribución positiva que es muy elevada cerca del núcleo. Es de esperar que las funciones de onda con $l = 0$ y $l \neq 0$ sean muy diferentes cerca del núcleo.

La Ec. 10 es la misma que la ecuación de Schrödinger para una partícula que se mueve libremente alrededor de un punto central y ya la examinamos en la Sección 12.7. Las soluciones son los armónicos esféricos (Tabla 12.3) que están especificados por los números cuánticos l y m_l. En breve las examinaremos con más detalle. A la Ec. 11 se la conoce con el nombre de **ecuación de ondas radial**. La ecuación de ondas radial es la descripción del movimiento de la partícula de masa μ en una región unidimensional donde la energía potencial es V_{ef}.

(b) Las soluciones radiales

Anticiparemos algunos hechos de las formas de las funciones de onda radiales analizando la forma de V_{ef}. El primer término de la Ec. 12 es la energía potencial de Coulomb de un electrón en el campo de un núcleo. El segundo término es el resultado de la fuerza centrífuga que surge del momento angular del electrón alrededor del núcleo. Cuando $l = 0$, el electrón no tiene momento angular y la energía potencial efectiva es puramente coulómbica y atractiva para cualquier radio (Fig. 13.4). Cuando $l \neq 0$, el término centrífugo tiene una contribución positiva a la energía potencial efectiva. Cuando el electrón está próximo al núcleo ($r \approx 0$), este término repulsivo, que es proporcional a $1/r^2$, domina sobre la componente atractiva coulómbica, que es proporcional a $1/r$, y el efecto neto es una repulsión efectiva del electrón por el núcleo. Las dos energías potenciales efectivas, una para $l = 0$ y la otra para $l \neq 0$, son cualitativamente muy diferentes cerca del núcleo. Sin embargo, son muy similares a distancias elevadas debido a que la contribución de la fuerza centrífuga tiende a cero mucho más rápido que la contribución coulómbica. Por lo tanto, podemos esperar que las soluciones con $l = 0$ y $l \neq 0$ sean bastante diferentes cerca del núcleo pero similares lejos de él.

No examinaremos los pasos técnicos necesarios para solucionar la ecuación radial (ver *Lecturas adicionales*). Es suficiente saber que se pueden encontrar las soluciones aceptables sólo para valores enteros del número cuántico n y que sus energías permitidas son

$$E_n = -\frac{Z^2\mu e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2 n^2} \qquad (13)$$

con $n = 1, 2, \ldots$.

La ecuación de ondas radial depende de l y las funciones de onda radiales, que dependen de ambos valores de n y l (pero no de m_l), tienen la forma

$$R(r) = (\text{polinomio en } r) \times (\text{exponencial decreciente en } r) \qquad (14)$$

Estas funciones se escriben de una forma más simple en función de la cantidad adimensional ρ (ro), donde

$$\rho = \frac{2Zr}{a_0} \qquad a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \qquad (15)$$

El **radio de Bohr**, a_0, tiene el valor 52.9177 pm; se llama así ya que es la misma cantidad que en el primer modelo de Bohr del átomo de hidrógeno aparece como el radio de la órbita del electrón de menor energía. En concreto, las funciones de onda radiales para un electrón con números cuánticos n y l son funciones (reales)

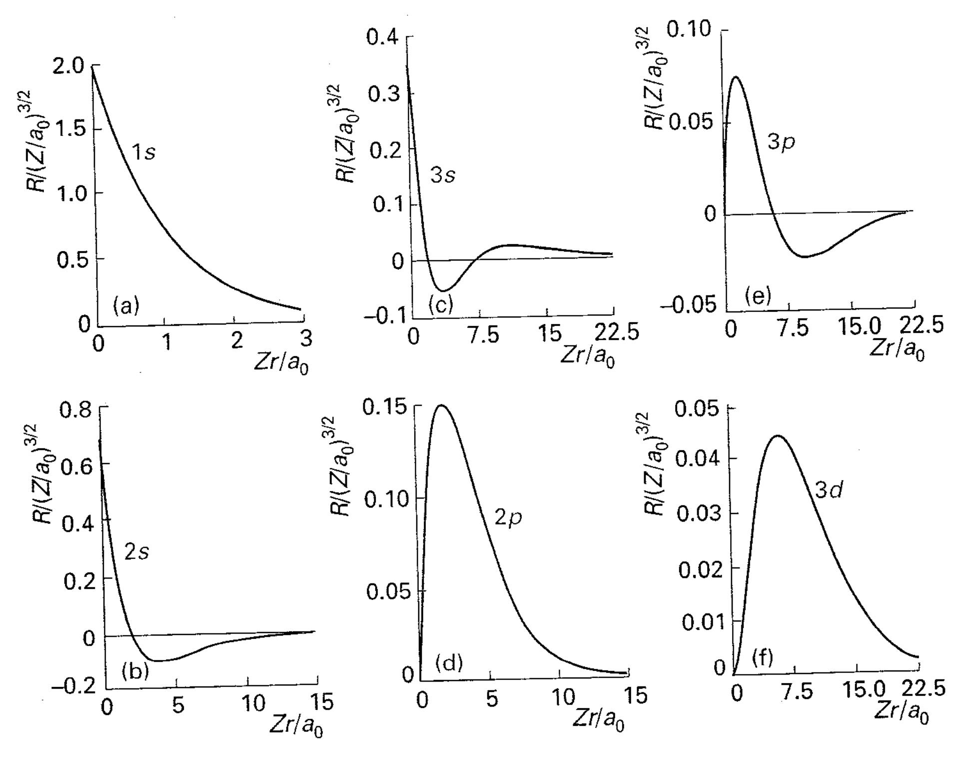
$$R_{n,l}(r) = N_{n,l}\left(\frac{\rho}{n}\right)^l L_{n,l}\,e^{-\rho/2n} \qquad (16)$$

donde L es un polinomio en ρ llamado **polinomio asociado de Laguerre**. En la Tabla 13.1 se encuentran expresiones para algunas funciones de onda radiales y su forma se ilustra en la Fig. 13.5. Nótese que, puesto que R es proporcional a ρ^l, todas las funciones de onda radiales son cero en el núcleo excepto para $l = 0$.

Tabla 13.1 Funciones de onda radiales hidrogenoides

Orbital	n	l	$R_{n,l}$
1s	1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$
2s	2	0	$\frac{1}{2(2)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(2-\frac{1}{2}\rho)\,e^{-\rho/4}$
2p	2	1	$\frac{1}{4(6)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\rho e^{-\rho/4}$
3s	3	0	$\frac{1}{9(3)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(6-2\rho+\frac{1}{9}\rho^2)\,e^{-\rho/6}$
3p	3	1	$\frac{1}{27(6)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(4-\frac{1}{3}\rho)\,\rho e^{-\rho/6}$
3d	3	2	$\frac{1}{81(30)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\rho^2 e^{-\rho/6}$

La función de onda completa es $\psi = RY$, donde Y viene dado en la Tabla 12.3. En la tabla, $\rho = 2Zr/a_0$.



13.5 Funciones de onda radiales para los primeros estados de los átomos hidrogenoides con número atómico Z. Obsérvese que los orbitales s tiene un valor finito y no nulo en el núcleo. La escala horizontal es diferente en cada caso: los orbitales con el número cuántico principal elevado están relativamente distantes del núcleo.

Ilustración

Para calcular la densidad de probabilidad para el electrón 1*s* en el núcleo, hacemos $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$ y evaluamos ψ a $r = 0$:

$$\psi_{1,0,0}(0, \theta, \phi) = R_{1,0}(0)\, Y_{0,0}(\theta, \phi) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$$

Por tanto, la densidad de probabilidad es

$$\psi^2_{1,0,0}(0, \theta, \phi) = \frac{Z^3}{\pi a_0^3}$$

que una vez evaluada da 2.15×10^{-6} pm^{-3} cuando $Z = 1$.

Autoevaluación 13.2 Evaluar la densidad de probabilidad del electrón en el núcleo para el electrón 2*s*.

$[(Z/a_0)^3/8\pi]$

13.2 Orbitales atómicos y sus energías

Un **orbital atómico** es una función de onda monoelectrónica para un electrón en un átomo. Cada orbital atómico hidrogenoide está definido por tres números cuánticos (Tabla 13.2), designados por n, l y m_l. Cuando un electrón está descrito por una de estas funciones de onda, decimos que "ocupa" este orbital. Podríamos continuar diciendo que este electrón se halla en el estado $|n, l, m_l\rangle$. Por ejemplo, un electrón descrito por la función de onda $\psi_{1,0,0}$ y en el estado $|1, 0, 0\rangle$ se dice que ocupa el orbital con $n = 1$, $l = 0$ y $m_l = 0$.

Al número cuántico n se le llama el **número cuántico principal**; puede tomar los valores $n = 1, 2, 3, \ldots$ y determina la energía del electrón:

Un electrón en un orbital con número cuántico n tiene una energía dada por la Ec. 13.

Los otros dos números cuánticos, l y m_l, provienen de las soluciones angulares y especifican el momento angular del electrón alrededor del núcleo:

Un electrón en un orbital con número cuántico l tiene un momento angular de magnitud $\{l(l + 1)\}^{1/2}\hbar$, con $l = 0, 1, 2, \ldots, n - 1$.
Un electrón en un orbital con número cuántico m_l tiene una componente z del momento angular $m_l\hbar$, con $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l$.

Obsérvese que como el valor del número cuántico principal, n, controla el valor máximo de l, y a su vez, l controla el intervalo de valores de m_l.

Para definir completamente el estado de un electrón en un átomo hidrogenoide, no sólo necesitamos especificar el orbital que ocupa sino también su estado de spin. Vimos en la Sección 12.8 que un electrón posee un momento angular intrínseco que se describe por los dos números cuánticos s y m_s (los análogos a l y m_l). El valor de s está fijado a $\frac{1}{2}$ para un electrón, por lo que no necesitaremos considerarlo más. Sin embargo, m_s puede valer $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$, de modo que para especificar el estado electrónico del átomo hidrogenoide necesitaremos especificar por cuál de estos dos valores está descrito. La consecuencia de todo ello es que, para especificar el estado de un electrón en un átomo hidrogenoide, necesitamos dar el valor de los cuatro números cuánticos, llamados n, l, m_l y m_s.

Tabla 13.2 Átomos hidrogenoides

Las funciones de onda de los átomos hidrogenoides dependen de tres o cuatro números:

Número cuántico principal: $n = 1, 2, 3, \ldots$

Número cuántico del momento angular: $l = 0, 1, 2, \ldots, n - 1$

Número cuántico magnético: $m_l = l, l - 1, l - 2, \ldots, -l$

La energía está relacionada con n por

$$E_n = -\frac{hc\mathcal{R}_{\text{átomo}}}{n^2} \qquad hc\mathcal{R}_{\text{átomo}} = \frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2}$$

La magnitud del momento angular orbital del electrón $\{l(l+1)\}^{1/2}\hbar$ y sus componentes en un eje arbitrario son $m_l \hbar$. Cada nivel de energía está n^2 veces degenerado.

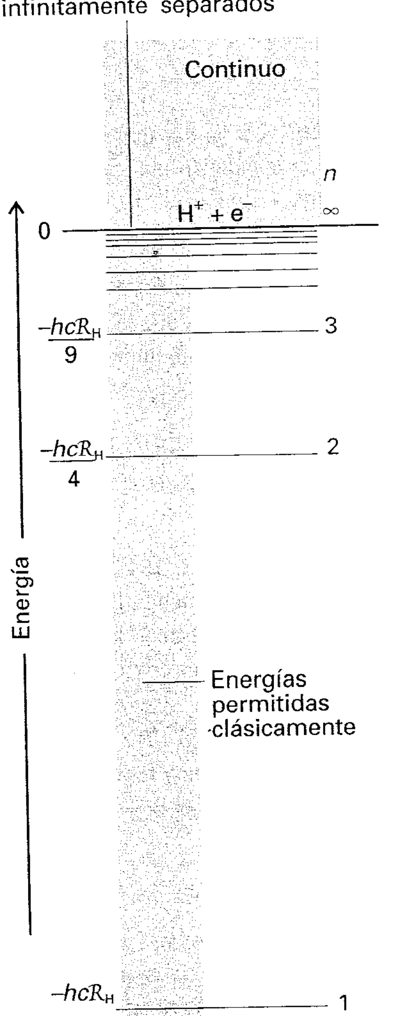
Las funciones de onda son productos de las componentes radial y angular:

$$\psi = R(r)\, Y(\theta, \phi)$$

Las funciones de onda angulares Y son los armónicos esféricos (Tabla 12.3) y las funciones de onda radiales R son los polinomios asociados de Laguerre normalizados multiplicados por un factor exponencial (Tabla 13.1).

Las reglas de selección para las transiciones espectroscópicas son

$$\Delta m_l = 0, \pm 1 \qquad \Delta n \text{ no restringido} \qquad \Delta l = \pm 1$$



13.6 Niveles de energía de un átomo de hidrógeno. Los valores son relativos a un electrón y un protón estacionarios e infinitamente separados.

(a) Los niveles de energía

Los niveles de energía predichos por la Ec. 13 están dibujados en la Figura 13.6. Las energías, así como la separación entre niveles vecinos, son proporcionales a Z^2, de forma que los niveles están cuatro veces más separados (y la energía del estado fundamental es cuatro veces más negativa) en el He^+ ($Z = 2$) que en el H ($Z = 1$). Todas las energías dadas por la Ec. 13 son negativas. Hacen referencia a los **estados ligados** del átomo, en que la energía del átomo es menor que la del electrón y el núcleo estacionarios e infinitamente separados (que corresponde al cero de energía). También hay soluciones de la ecuación de Schrödinger positivas. Estas soluciones corresponden a los **estados no ligados** del electrón, los estados que un electrón alcanza cuando es emitido por un átomo en una colisión de energía elevada o por acción de un fotón. Las energías de los electrones no ligados no están cuantizadas y forman los **estados del continuo** del átomo.

La Ec. 13 es consistente con los resultados espectroscópicos resumidos por la Ec.1 y podemos identificar la constante de Rydberg para el hidrógeno ($Z = 1$) escribiendo

$$hc\mathcal{R}_{\text{H}} = \frac{\mu_{\text{H}} e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} \qquad [17]$$

donde μ_{H} es la masa reducida para el hidrógeno. La propia **constante de Rydberg**, $\mathcal{R}$, está definida por la misma expresión excepto por la sustitución de μ por la masa del electrón, m_e:

$$\mathcal{R}_{\text{H}} = \frac{\mu_{\text{H}}}{m_e}\mathcal{R} \qquad \mathcal{R} = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \qquad [18]$$

La sustitución de los valores de las constantes fundamentales en la expresión de $\mathcal{R}_{\text{H}}$ da un valor bastante acorde con el valor experimental. La única discrepancia surge del hecho de no haber considerado las correcciones relativistas, que la ecuación de Schrödinger no relativista ignora.

(b) Energías de ionización

La energía de ionización, I, de un elemento es la energía mínima requerida para sacar a un electrón de su **estado fundamental**, el estado de menor energía, de uno de sus átomos. El estado fundamental del hidrógeno es el estado con $n = 1$, que tiene una energía

$$E_1 = -hc\mathcal{R}_{\text{H}}$$

El átomo se ioniza cuando el electrón ha sido excitado a un nivel correspondiente a $n = \infty$ (ver Fig. 13.6). Así, la energía que se debe suministrar es

$$I = hc\,\mathcal{R}_H \qquad (19)$$

El valor de I es 2.179 aJ (a, de atto, es el prefijo que denota 10^{-18}), que corresponde a 13.60 eV.

Ejemplo 13.1 Medida espectroscópica de una energía de ionización

El espectro del átomo de hidrógeno muestra líneas a 82 259, 97 492, 102 824, 105 292, 106 632, 107 440 cm^{-1}. Determinar (a) la energía de ionización del estado fundamental, (b) el valor de la constante de Rydberg.

Método La determinación espectroscópica de las energías de ionización depende de la determinación del límite de la serie, número de ondas en el que termina la serie y pasa a ser un continuo. Si el estado más elevado está situado a una energía $-hc\mathcal{R}_H/n^2$, entonces, cuando el átomo realiza una transición a una E_{menor}, se emite un fotón de número de ondas

$$\tilde{\nu} = -\frac{\mathcal{R}_H}{n^2} - E_{menor}/hc$$

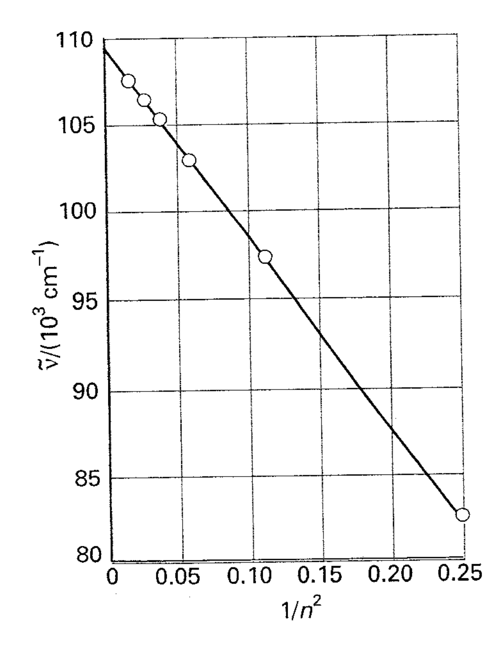
Sin embargo, puesto que $I = -E_{menor}$ se ve que

$$\tilde{\nu} = I/hc - \frac{\mathcal{R}_H}{n^2}$$

Una representación del número de ondas con respecto a $1/n^2$ debería dar una línea recta de pendiente $-\mathcal{R}_H$ y ordenada en el origen I/hc. Utilizar un ordenador (o una calculadora) para realizar un ajuste por mínimos cuadrados a los datos para obtener un resultado que refleje la precisión de los datos.

Respuesta Los números de ondas están representados frente a $1/n^2$ (en la Fig. 13.7). La ordenada en el origen (por mínimos cuadrados) es 109 679 cm^{-1}, de manera que la energía de ionización vale 2.1788 aJ (1312.1 kJ mol^{-1}). La pendiente es, en este caso, numéricamente igual, de manera que $\mathcal{R}_H$ = 109 679 cm^{-1}.

Comentario Se puede emplear un procedimiento de extrapolación similar para los átomos multielectrónicos (ver Sección 13.6).



13.7 Representación de los datos del Ejemplo 13.1 empleados para determinar la energía de ionización de un átomo (en este caso, de H).

Autoevaluación 13.3 El espectro del deuterio atómico muestra líneas a 15 238, 20 571, 23 039, 24 380 cm^{-1}. Determinar (a) la energía de ionización del estado menor, (b) la energía de ionización del estado fundamental, (c) la masa del deuterón (expresando la constante de Rydberg en términos de la masa reducida del electrón y del deuterón y resolviendo para obtener la masa del deuterón).

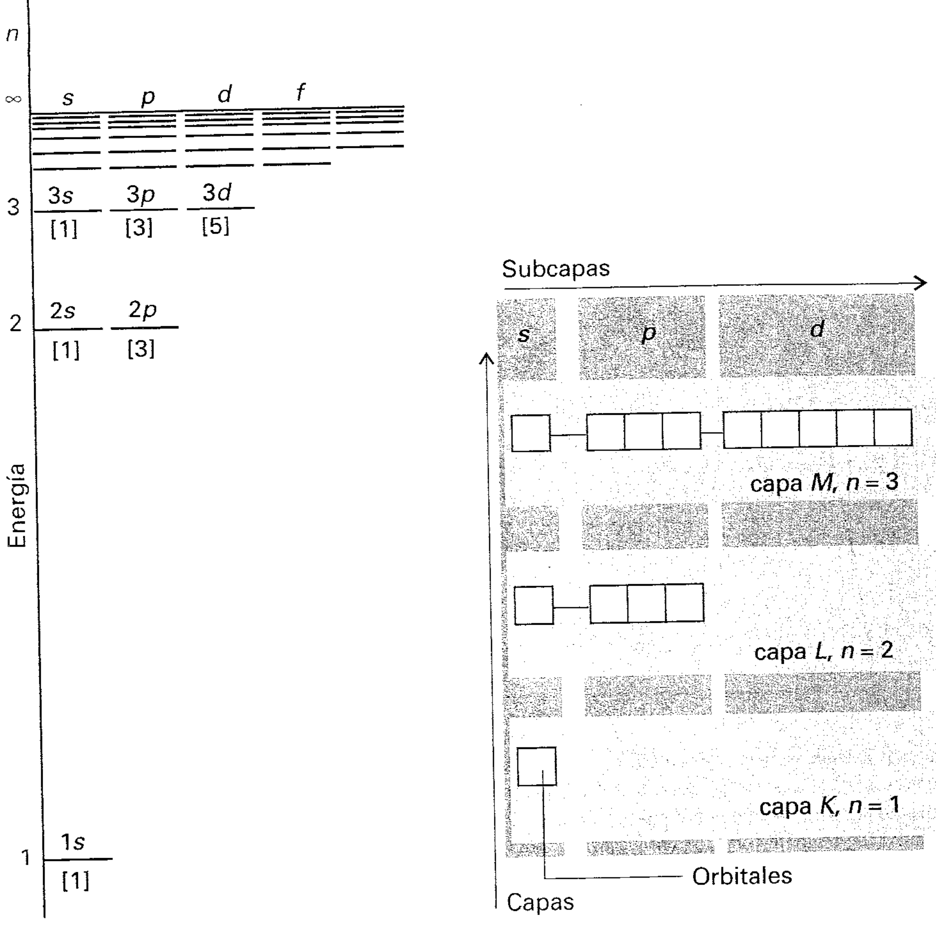
[(a) 328.1 kJ mol^{-1}, (b) 1312.4 kJ mol^{-1}, (c) 2.8×10^{-27} kg, un resultado muy sensible a $\mathcal{R}_D$.]

(c) Capas y subcapas

Todos los orbitales de un valor dado de n forman una **capa** simple del átomo. En un átomo hidrogenoide, todos los orbitales de un n dado, y por lo tanto pertenecientes a la misma capa, tienen la misma energía. Normalmente a las sucesivas capas se las identifica por las letras:

$n =$	1	2	3	4	...
	K	L	M	N	...

Así, todos los orbitales de la capa con $n = 2$ forman la capa L del átomo, y así sucesivamente.



13.8 Niveles de energía del átomo de hidrógeno mostrando las subcapas y (entre corchetes) los números de los orbitales en cada subcapa. En los átomos hidrogenoides, todos los orbitales de una capa dada tienen la misma energía.

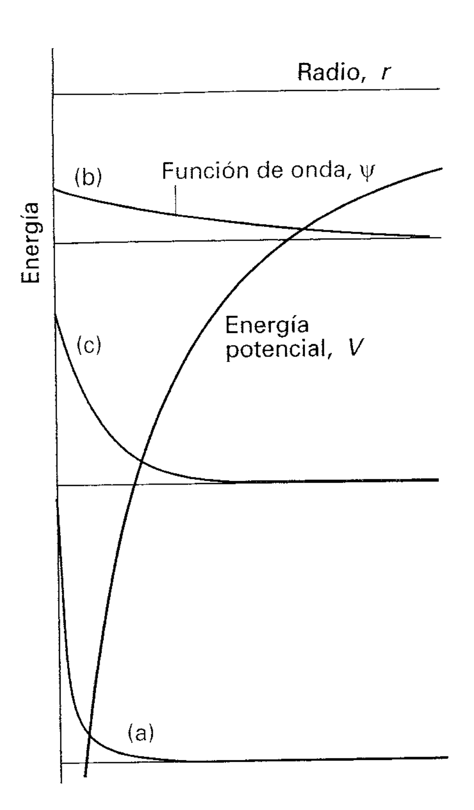
13.9 Organización de los orbitales en subcapas (caracterizadas por l) y capas (caracterizadas por n).

Los orbitales con el mismo valor de n pero diferentes valores de l forman una **subcapa** de una determinada capa. A estas subcapas se las identifica, de forma general, por las letras:

$l =$	0	1	2	3	4	5	6	...
	s	p	d	f	g	h	i	...

Las letras se asignan en orden alfabético (pero j no se emplea). La Figura 13.8 es una versión de la Figura 13.6 donde se muestran las subcapas de forma explícita. Puesto que l varía desde 0 hasta $n - 1$, dando n valores en total, resulta que una capa con número cuántico principal n tiene n subcapas. Así, cuando $n = 1$, sólo hay una subcapa, con $l = 0$.

Cuando $n = 2$, hay dos subcapas, la subcapa $2s$ (con $l = 0$) y la subcapa $2p$ (con $l = 1$). Cuando $n = 1$, la única subcapa que hay, con $l = 0$, contiene sólo un orbital, con $m_l = 0$ (el único valor de m_l permitido). Cuando $n = 2$, hay cuatro orbitales, uno en la subcapa s con $l = 0$ y $m_l = 0$ y tres en la subcapa $l = 1$ con $m_l = +1, 0, -1$. Cuando $n = 3$ hay nueve orbitales (uno con $l = 0$, tres con $l = 1$ y cinco con $l = 2$). La organización de los orbitales en subcapas se esquematiza en la Figura 13.9. En general, el número de orbitales en una capa de un número cuántico principal n es n^2, de manera que en un átomo hidrogenoide cada capa está n^2 veces degenerada.



13.10 Balance de la energía cinética y potencial que corresponde a la estructura del estado fundamental del átomo de hidrógeno (y átomos similares). (a) El orbital fuertemente curvado pero localizado tiene una energía cinética media elevada, pero una energía potencial media baja; (b) la energía cinética media es baja, pero la energía potencial media no es muy favorable; (c) compromiso de energía cinética moderada y energía potencial moderadamente favorable.

(d) Orbitales s

El orbital ocupado en el estado fundamental es el que tiene $n = 1$ (y por lo tanto $l = 0$ y $m_l = 0$, los únicos valores posibles de estos números cuánticos con $n = 1$). A partir de la Tabla 13.1 podemos escribir (para $Z = 1$):

$$\psi = \frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-r/a_0} \qquad (20)$$

Esta función de onda es independiente del ángulo y tiene el mismo valor en todos los puntos del mismo radio, es decir, el orbital 1*s* tiene simetría esférica. La función de onda decae exponencialmente desde un valor máximo de $1/(\pi a_0^3)^{1/2}$ en el núcleo ($r = 0$). Con ello se deduce que el punto más probable donde se podría encontrar al electrón es el mismo núcleo.

Podemos entender la forma general de la función de onda del estado fundamental considerando las contribuciones de las energías potencial y cinética y de la energía total del átomo. Cuanto más próximo está el electrón al núcleo, en promedio, menor es la energía potencial media. Esta dependencia sugiere que la energía potencial más baja debería obtenerse con una función de onda con un máximo abrupto que tenga una amplitud elevada en el núcleo y sea cero en cualquier otro punto (Fig. 13.10). Sin embargo, esta forma implica una energía cinética elevada, ya que tal función de onda tiene una curvatura muy pronunciada. El electrón tendría una energía cinética muy baja si su función de onda tuviera una curvatura media muy baja. Sin embargo, tal función de onda se extiende a grandes distancias del núcleo y la energía potencial media del electrón sería elevada. La función de onda real para el estado fundamental es un término medio entre estos dos extremos: la función de onda se extiende lejos del núcleo (de forma que el valor esperado de la energía potencial no es tan baja como en el primer ejemplo, pero tampoco es demasiado elevada) y tiene una curvatura media razonablemente baja (de manera que el valor esperado de la energía cinética no sea demasiado bajo, pero tampoco tan elevado como en el primer ejemplo).

Una forma de dibujar la densidad de probabilidad de un electrón es representar $|\psi|^2$ mediante la densidad del sombreado (Fig. 13.11). Un procedimiento más simple consiste en representar la **superficie de contorno**, entendiendo por tal la superficie que retiene cerca del 90 % de la probabilidad del electrón. Para un orbital 1*s*, la superficie de contorno es una esfera centrada en el núcleo (Fig. 13.12).

Todos los orbitales *s* tienen simetría esférica, pero difieren en el número de nodos radiales. Por ejemplo, el orbital 2*s* tiene nodos radiales donde el factor polinómico (Tabla 13.1) es igual a cero:

$$2 - \frac{\rho}{2} = 0 \text{ a } \rho = 4, \text{ que implica que } r = \frac{2a_0}{Z}$$

(recordar que $\rho = 2Zr/a_0$). Así, el orbital 2*s* de un átomo hidrogenoide con número atómico Z tiene un nodo radial en $2a_0/Z$ (ver Fig. 13.5). De forma similar, el orbital 3*s* tiene dos nodos que se hallan resolviendo

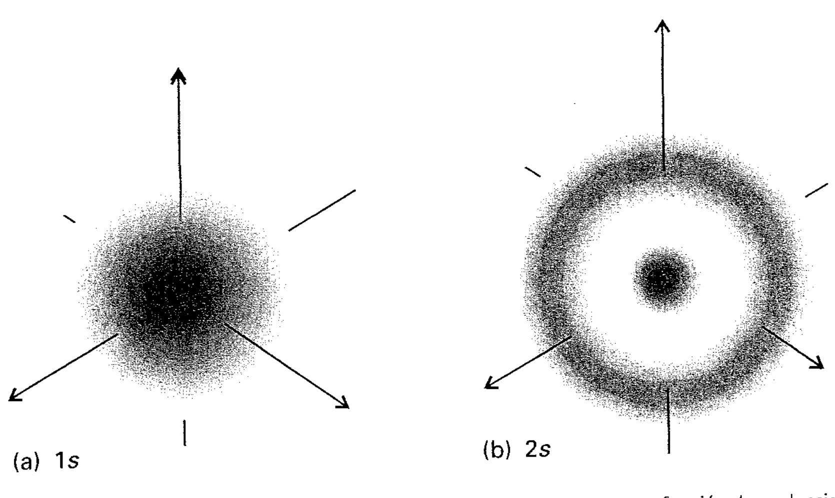
$$6 - 2\rho + 4\left(\tfrac{1}{3}\rho\right)^2 = 0$$

Un nodo radial está en $1.90a_0/Z$ y el otro en $7.10a_0/Z$ (ver Fig. 13.5).

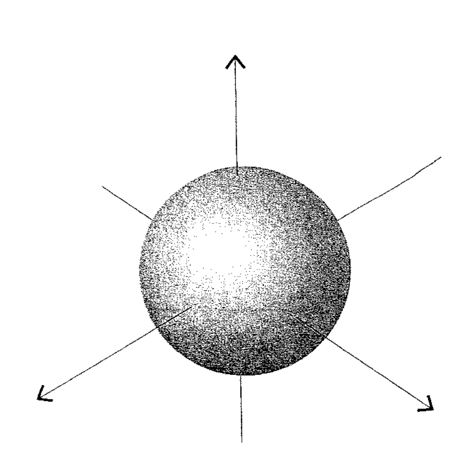
Las energías de los orbitales *s* aumentan (el electrón está cada vez más débilmente ligado) al aumentar *n* ya que la distancia media del electrón al núcleo aumenta. Por el teorema del virial con $b = -1$ (Sección 12.5b, Ec. 12.45), $\langle E_C \rangle = -\frac{1}{2}\langle V \rangle$, de forma que, aunque la energía cinética media disminuya al aumentar *n*, la energía total es igual a $\frac{1}{2}\langle V \rangle$, y es cada vez menos negativa al aumentar *n*.

Ejemplo 13.2 Cálculo del radio medio de un orbital

Emplear orbitales hidrogenoides para calcular el radio medio de un orbital 1*s*.



13.11 Representaciones de los orbitales atómicos hidrogenoides 1s y 2s en función de su densidad electrónica (representada por la densidad del sombreado).



13.12 Superficie de contorno de un orbital s, dentro del cual hay el 90 % de la probabilidad de encontrar el electrón.

Método El radio medio es el valor esperado

$$\langle r \rangle = \int \psi^* \hat{r} \psi \, d\tau = \int r|\psi|^2 \, d\tau$$

Por lo tanto, necesitamos evaluar la integral empleando las funciones de onda dadas en la Tabla 13.1 y $d\tau = r^2 \, dr \operatorname{sen} \theta \, d\theta \, d\phi$. Las partes angulares de la función están normalizadas de forma que

$$\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} |Y_{l,m_l}|^2 \operatorname{sen} \theta \, d\theta \, d\phi = 1$$

La integral sobre r requerida viene dada en el Ejemplo 11.6.

Respuesta Con la función de onda escrita en la forma $\psi = RY$, la integración es

$$\langle r \rangle = \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} r R_{n,l}^2 |Y_{l,m_l}|^2 \, r^2 \, dr \operatorname{sen} \theta \, d\theta \, d\phi = \int_0^{\infty} r^3 R_{n,l}^2 \, dr$$

Para el orbital 1s,

$$R_{1,0} = 2\left(\frac{Z}{a_0^3}\right)^{1/2} e^{-Zr/a_0}$$

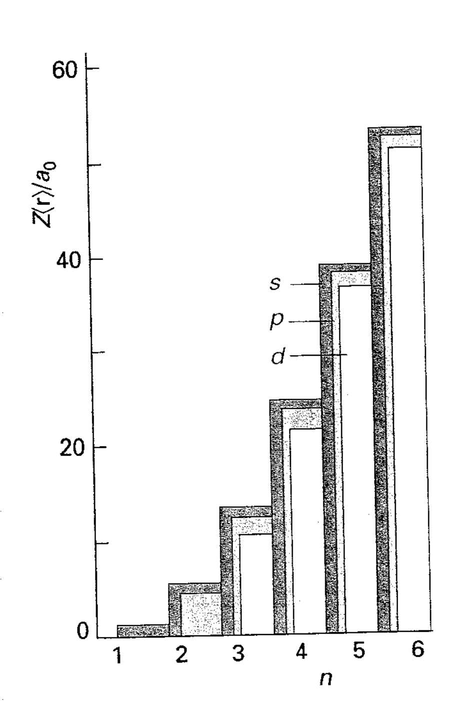
De manera que

$$\langle r \rangle = \left(\frac{4Z}{a_0^3}\right) \int_0^{\infty} r^3 e^{-2Zr/a_0} \, dr = \frac{3a_0}{2Z}$$

Comentario La expresión general para el radio medio de un orbital con números cuánticos l y n es

$$\langle r \rangle_{n,l} = n^2 \left\{1 + \tfrac{1}{2}\left(1 - \frac{l(l+1)}{n^2}\right)\right\} \frac{a_0}{Z}$$

La variación con n y l se muestra en la Figura 13.13. Obsérvese que, para un número cuántico principal dado, el radio medio disminuye al aumentar l.



13.13 Variación del radio medio de un átomo de hidrógeno con los números cuánticos principal y momento angular orbital. Nótese que el radio medio aumenta en el orden $d < p < s$ para un valor determinado de n.

Autoevaluación 13.4 Evaluar el radio medio (a) para un orbital 3*s* por integración y (b) para un orbital 3*p* empleando la fórmula general.

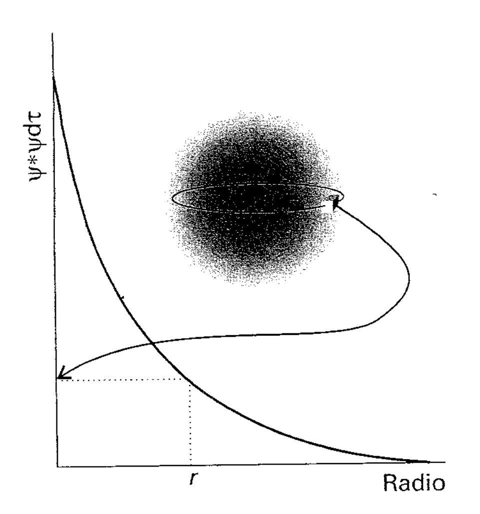
[(a) $27a_0/2Z$, (b) $25a_0/2Z$]

(e) Funciones de distribución radial

La función de onda nos da, a través del valor de $|\psi|^2$, la probabilidad de encontrar un electrón en cualquier región. Imaginemos un detector de volumen $d\tau$ sensible a los electrones que podemos mover alrededor de las proximidades del núcleo. Puesto que la densidad de probabilidad del átomo en el estado fundamental es

$$|\psi|^2 \propto e^{-2Zr/a_0}$$

la lectura del detector disminuye de forma exponencial si el detector se aleja a lo largo de cualquier radio y es constante si el detector se mueve sobre un círculo de radio constante (Fig. 13.14).



13.14 Un detector de volumen constante sensible a los electrones (el cubo pequeño) da su mayor lectura en el núcleo y una lectura menor en cualquier otra parte. Se obtiene la misma lectura en cualquier punto de una circunferencia de radio dado: el orbital *s* tiene simetría esférica.

Ahora consideremos la probabilidad de encontrar al electrón *en cualquier punto* de un casquete esférico de espesor d*r* y radio *r*. El volumen sensible del detector será ahora el volumen del casquete esférico (Fig. 13.15), que vale $4\pi r^2\,dr$. La probabilidad de que un electrón se encuentre entre la superficie interior y exterior de dicho casquete es la densidad de probabilidad en *r* multiplicado por el volumen del detector, o $|\psi|^2 \times 4\pi r^2\,dr$. Esta expresión tiene la forma $P(r)\,dr$, donde

$$P(r) = 4\pi r^2\psi^2 \qquad (21)$$

Esta expresión sólo es válida para orbitales con simetría esférica. Para el resto de orbitales tendremos que emplear la expresión más general

$$P(r) = r^2R(r)^2 \qquad (22)$$

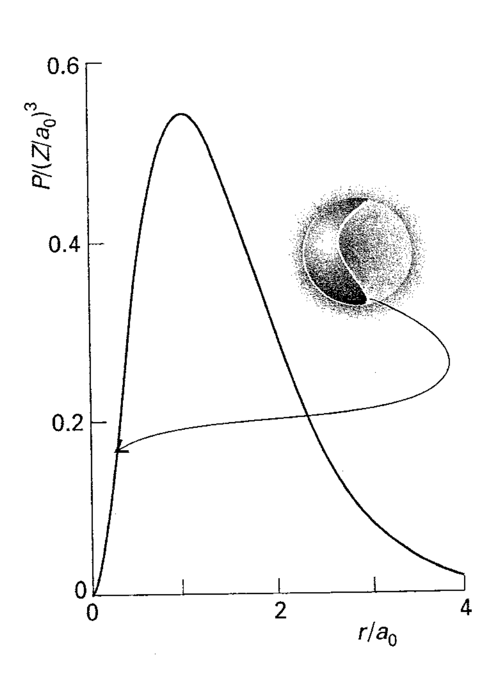
donde $R(r)$ es la función de onda radial para el orbital en cuestión.

Justificación 13.3

La probabilidad de encontrar un electrón en un elemento de volumen $d\tau$ cuando su función de onda es $\psi = RY$ es $|RY|^2\,d\tau$ con $d\tau = r^2\,dr\,\text{sen}\,\theta\,d\theta\,d\phi$. La probabilidad total de encontrar el electrón en cualquier ángulo pero a un valor constante del radio es la integral de esta probabilidad sobre la superficie de la esfera de radio *r* y es $P(r)\,dr$, de manera que

$$P(r)\,dr = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} R(r)^2|Y(\theta,\phi)|^2\,r^2\,dr\,\text{sen}\,\theta\,d\theta\,d\phi$$
$$= r^2R(r)^2\,dr\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}|Y(\theta,\phi)|^2\,\text{sen}\,\theta\,d\theta\,d\phi = r^2R(r)^2\,dr$$

La última igualdad es consecuencia de que los armónicos esféricos están normalizados (ver Ejemplo 13.2). De ello se deduce que $P(r) = r^2R(r)^2$, como se afirma en el texto.



13.15 La función de distribución radial *P* da la probabilidad de que un electrón se encuentre en cualquier punto en el interior de un casquete esférico de radio *r*. Para un electrón 1*s* del hidrógeno, *P* presenta un máximo cuando *r* es igual al radio de Bohr a_0. El valor de *P* es equivalente a la lectura que el detector daría si tuviera una forma de casquete esférico y su radio variase.

La **función de distribución radial**, $P(r)$, es una densidad de probabilidad en el sentido de que, si se multiplica por d*r*, da la probabilidad de encontrar el electrón en cualquier punto de un casquete esférico de espesor d*r* y radio *r*. Para el orbital 1*s*,

$$P(r) = \frac{4Z^3}{a_0^3}\,r^2\,e^{-2Zr/a_0} \qquad (23)$$

Debido a que r^2 aumenta con el radio desde el valor cero en el núcleo y que el término exponencial decrece tendiendo a cero en el infinito, $P(0) = 0$ y $P(r) \to 0$ cuando $r \to \infty$ y pasa por un máximo para un valor intermedio del radio (ver Fig. 13.15). El máximo de $P(r)$, que se puede encontrar por diferenciación, señala el **radio más probable** en el que se puede encontrar al electrón y para el orbital 1*s* del hidrógeno se encuentra a $r = a_0$, el radio de

Bohr. Cuando procedemos con el mismo cálculo para la función de distribución radial del orbital 2*s* del hidrógeno, encontramos que el radio más probable es $5.2a_0 = 275$ pm. Este mayor valor refleja la expansión del átomo al aumentar su energía.

Ejemplo 13.3 Cálculo del radio más probable

Calcular el radio más probable, r^*, en el que puede ser encontrado un electrón cuando ocupa un orbital 1*s* de un átomo hidrogenoide de número atómico *Z* y tabular los valores para las especies monoelectrónicas del H al Ne^{9+}.

Método Hallamos el radio para el que la función de distribución radial del orbital 1*s* hidrogenoide tiene su valor máximo resolviendo $\mathrm{d}P/\mathrm{d}r = 0$.

Respuesta La función de distribución radial viene dada por la Ec. 23. Por ello,

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}r} = \frac{4Z^3}{a_0^3}\left(2r - \frac{2Zr^2}{a_0}\right)\mathrm{e}^{-2Zr/a_0} = 0$$

a $r = r^*$. Por lo tanto,

$$r^* = \frac{a_0}{Z}$$

Luego, con $a_0 = 52.9$ pm,

	H	He^+	Li^{2+}	Be^{3+}	B^{4+}	C^{5+}	N^{6+}	O^{7+}	F^{8+}	Ne^{9+}
r^*/pm	52.9	26.5	17.6	13.2	10.6	8.82	7.56	6.614	5.88	5.29

Comentario Observar la forma del orbital 1*s* hacia el núcleo al aumentar la carga nuclear. Para el uranio, el radio más probable sólo vale 0.58 pm, al menos 100 veces más próximo que para el hidrógeno. (En una escala donde $r^* = 10$ cm para el H, $r^* = 1$ mm para el U.) Entonces, el electrón experimenta fuertes aceleraciones y los efectos relativistas son importantes.

Autoevaluación 13.5 Encontrar la distancia más probable al núcleo de un electrón 2*s* en un átomo hidrogenoide.

$[(3 + \sqrt{5})a_0/Z]$

(f) Orbitales p

Un electrón *p* tiene un momento angular diferente de cero (su magnitud real es $2^{1/2}\hbar$). Este momento afecta profundamente a la forma de la función de onda cercana al núcleo pues los orbitales *p* tienen amplitud cero a $r = 0$. Esta diferencia respecto a los orbitales *s* se puede entender clásicamente en términos del efecto centrífugo del momento angular, que tiende a lanzar al electrón lejos del núcleo. Esto es lo que cabe esperar también de la forma de la energía potencial efectiva mostrada en la Figura 13.4, que tiende a infinito cuando $r \to 0$ y excluye la función de onda del núcleo. El mismo efecto centrífugo aparece en todos los orbitales con $l > 0$ (tales como los orbitales *d* y los orbitales *f*). En efecto, vemos a partir de la Ec. 16 que cerca del núcleo una función de onda es proporcional a r^l, de forma que las funciones de onda *p* son proporcionales a *r*, las funciones de onda *d* son proporcionales a r^2 y así sucesivamente (Fig. 13.16). La creciente dependencia con *r* cuando aumenta *l* se puede contemplar clásicamente como la respuesta del aumento de los efectos centrífugos que provienen del momento angular. Como ya se ha indicado previamente, todos los orbitales con $l > 0$ tienen una amplitud cero en el núcleo y por consiguiente una probabilidad cero de encontrar al electrón allí.

Los tres orbitales 2*p* se distinguen por los tres valores diferentes que m_l puede tomar cuando $l = 1$. Ya que el número cuántico m_l nos indica el momento angular alrededor de un eje, estos valores diferentes de m_l identifican orbitales en los que el electrón tiene un momento angular diferente alrededor del eje *z*, pero la misma magnitud del momento (ya

13.16 Cerca del núcleo, los orbitales *p* son proporcionales a *r*, los orbitales *d* son proporcionales a r^2 y los orbitales *f* son proporcionales a r^3. Al aumentar *l* los electrones son progresivamente excluidos de las cercanías del núcleo. Un orbital *s* tiene un valor finito y no nulo en el núcleo.

que l es el mismo para los tres). El orbital con $m_l = 0$, por ejemplo, tiene momento angular cero alrededor del eje z. Su variación angular es proporcional a cos θ, por lo que la densidad de probabilidad, que es proporcional a $\cos^2 \theta$, tiene su máximo valor en cualquier lado del núcleo a lo largo del eje z (a $\theta = 0$ y 180°).

La función de onda del orbital $2p$ con $m_l = 0$ es

$$p_0 = R_{2,1}(r)\,Y_{1,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{4\,(2\pi)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r\cos\theta\, \mathrm{e}^{-Zr/2a_0}$$

$$= r\cos\theta\, f(r)$$

donde $f(r)$ es una función sólo de r. Ya que en coordenadas polares esféricas $z = r\cos\theta$, esta función de onda también se puede escribir como

$$p_z = zf(r) \tag{24}$$

Todos los orbitales p con $m_l = 0$ tienen funciones de onda de esta forma sin tener en cuenta el valor de n. Esta forma de escribir el orbital es el origen del nombre "orbital p_z": su superficie de contorno se muestra en la Figura 13.17. La función de onda se anula en cualquier punto del plano xy, donde $z = 0$, de manera que el plano xy es un **plano nodal** del orbital: la función de onda cambia de signo al ir de un lado al otro del plano.

Las funciones de onda de los orbitales $2p$ con $m_l = \pm 1$ tienen la siguiente forma:

$$p_{\pm 1} = R_{2,1}(r)\,Y_{1,\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \frac{1}{8\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r\mathrm{e}^{-Zr/2a_0}\,\mathrm{sen}\,\theta\, \mathrm{e}^{\pm \mathrm{i}\phi}$$

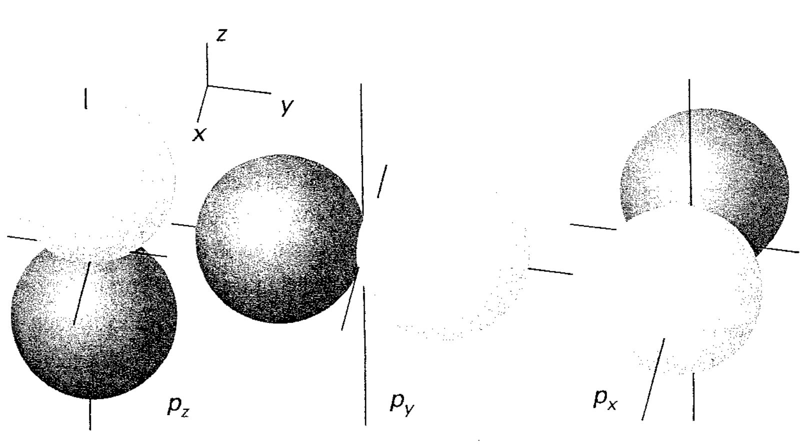
$$= \mp \frac{1}{2^{1/2}}\, r\,\mathrm{sen}\,\theta\, \mathrm{e}^{\pm \mathrm{i}\phi} f(r)$$

Estas funciones tienen momento angular a lo largo del eje z: como hemos visto (en la Sección 12.6b), las funciones de onda con esta dependencia en ϕ corresponden a una partícula con momento angular alrededor del eje z, tanto en el sentido de las agujas del reloj como en sentido contrario: $\mathrm{e}^{+\mathrm{i}\phi}$ corresponde a la rotación en el sentido de las agujas del reloj cuando se observa desde abajo y $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\phi}$ corresponde a la rotación en sentido contrario (desde el mismo punto de observación). Tiene amplitud cero cuando $\theta = 0$ y 180° (a lo largo del eje z) y una amplitud máxima a 90°, que coincide con el plano xy. Para dibujar estas funciones es usual hacer las combinaciones lineales reales

$$p_x = -\frac{1}{2^{1/2}}(p_{+1} - p_{-1}) = r\,\mathrm{sen}\,\theta\cos\phi\, f(r) = xf(r) \tag{25}$$

$$p_y = \frac{\mathrm{i}}{2^{1/2}}(p_{+1} + p_{-1}) = r\,\mathrm{sen}\,\theta\,\mathrm{sen}\,\phi\, f(r) = yf(r)$$

Estas combinaciones lineales son ondas estacionarias con momento angular no neto alrededor del eje z, al estar compuestas por valores iguales y opuestos de m_l. El orbital p_x tiene la misma forma que el orbital p_z, pero está dirigido a lo largo del eje x (ver Fig. 13.17); el



13.17 Superficies de contorno de los orbitales p. Un plano nodal pasa a través del núcleo y separa los dos lóbulos de cada orbital. Las áreas oscuras y claras representan regiones con signos opuestos de la función de onda.

orbital p_y está dirigido, de forma similar, a lo largo del eje y. La función de onda de cualquier orbital p de una capa dada puede escribirse como producto de x, y o z y la misma función radial (que depende del valor de n).

Justificación 13.4

En este comentario, justificamos el uso de combinaciones lineales de los orbitales degenerados cuando se quiere indicar algún aspecto en particular. Esta sistemática es factible porque, si dos o más funciones corresponden a la misma energía, cualquier combinación de ellas es una solución válida de la ecuación de Schrödinger.

Supongamos que ψ_1 y ψ_2 son soluciones de la ecuación de Schrödinger con energía E; entonces sabemos que

$$H\psi_1 = E\psi_1 \qquad H\psi_2 = E\psi_2$$

Ahora consideremos la combinación lineal

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

donde c_1 y c_2 son coeficientes arbitrarios. Luego, tenemos que

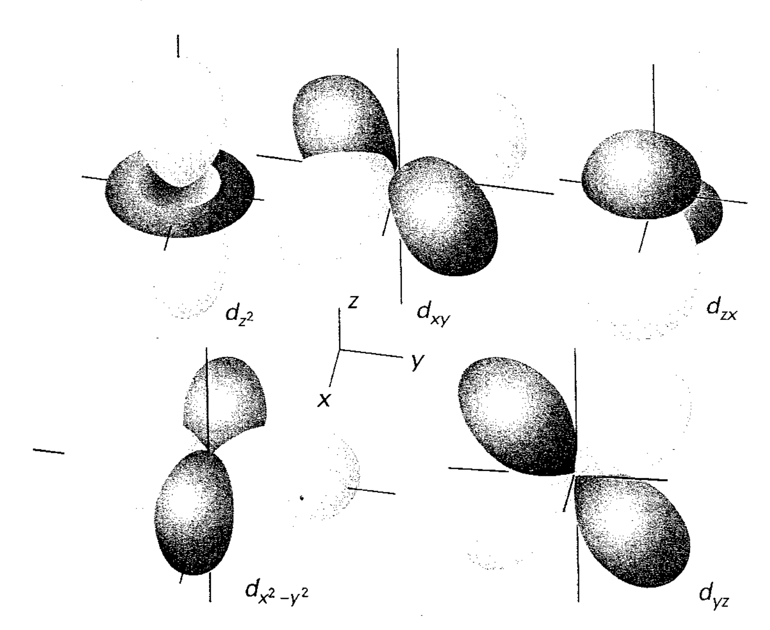
$$H\psi = H(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1H\psi_1 + c_2H\psi_2$$
$$= c_1E\psi_1 + c_2E\psi_2 = E\psi$$

Por consiguiente, la combinación lineal es también una solución correspondiente a la misma energía E.

(g) Orbitales d

Cuando $n = 3$, l puede valer 0, 1 o 2. El resultado, es que esta capa consiste en un orbital 3s, tres orbitales 3p y cinco orbitales 3d. Los cinco orbitales d tiene $m_l = +2, +1, 0, -1, -2$ y corresponden a los cinco momentos angulares diferentes alrededor del eje z (con la misma magnitud del momento angular, ya que $l = 2$ en cada caso). Al igual que para los orbitales p, los orbitales d con valores opuestos de m_l (y con sentidos del movimiento alrededor del eje z opuestos) se deben combinar por pares para dar ondas estacionarias reales. La Figura 13.18 muestra las superficies de contorno de las formas resultantes. Las combinaciones reales tienen la siguiente forma:

$$d_{xy} = xyf(r) \qquad d_{yz} = yzf(r) \qquad d_{zx} = zxf(r)$$
$$d_{x^2-y^2} = \tfrac{1}{2}(x^2 - y^2)\,f(r) \qquad d_{z^2} = \tfrac{1}{2\sqrt{3}}(3z^2 - r^2)\,f(r) \qquad (26)$$



13.18 Superficies de contorno de los orbitales d. En cada orbital dos planos nodales se cortan en el nucleo separando los lóbulos de cada orbital. Las áreas oscuras y claras corresponden a regiones de la función de onda con signos opuestos.

13.3 Transiciones espectroscópicas y reglas de selección

Las energías de los átomos hidrogenoides vienen dadas por la Ec. 13. Cuando el electrón realiza una **transición**, un cambio de estado, de un orbital con números cuánticos n_1, l_1, m_{l1} a otro orbital (de menos energía) con números cuánticos n_2, l_2, m_{l2}, sufre un cambio de energía ΔE y elimina el exceso de energía en forma de un fotón de radiación electromagnética con frecuencia ν dada por la condición de frecuencia de Bohr (Ec. 4).

Es tentador plantear que todas las transiciones posibles están permitidas y que un espectro surge a partir de la transición de un electrón de un orbital a otro. Sin embargo, esto no es así, ya que un fotón tiene un momento angular intrínseco de spin correspondiente a $s = 1$ (Sección 12.8). El cambio en el momento angular del electrón debe compensarse con el momento angular que se lleva el fotón. Así, un electrón en un orbital d ($l = 2$) no puede realizar una transición a un orbital s ($l = 0$) ya que el fotón no puede llevarse el suficiente momento angular. Por la misma razón, un electrón s no puede realizar una transición a otro orbital s, ya que no habría cambio en el momento angular del electrón para compensar el momento angular que se lleva el fotón. Con todo ello resulta que algunas transiciones espectroscópicas están **permitidas**, en el sentido de que pueden ocurrir, mientras que otras están **prohibidas**, en el sentido de que no pueden ocurrir.

Una **regla de selección** da las pautas que cumplen las transiciones permitidas. Se deducen (para los átomos) identificando las transiciones que conservan el momento angular de un fotón que es absorbido o emitido. Las reglas de selección para átomos hidrogenoides son

$$\Delta l = \pm 1 \qquad \Delta m_l = 0, \pm 1 \tag{27}$$

El número cuántico principal n puede cambiar en cualquier valor consistente con Δl para la transición, ya que no está directamente relacionado con el momento angular.

Justificación 13.5

La deducción formal de una regla de selección está basada en la evaluación del **momento dipolar de la transición,** $\boldsymbol{\mu}_{fi}$, entre los estados inicial y final, donde

$$\boldsymbol{\mu}_{fi} = \langle f|\boldsymbol{\mu}|i\rangle \qquad [28]$$

y $\boldsymbol{\mu}$ es el operador momento dipolar eléctrico. Para un átomo monoelectrónico se identifica con la multiplicación por $-e\boldsymbol{r}$ con componentes $\mu_x = -ex$, $\mu_y = -ey$ y $\mu_z = -ez$. Si el momento dipolar de la transición vale cero, la transición está prohibida. Si no es cero, la transición está permitida y la intensidad es proporcional al cuadrado del módulo del momento dipolar de la transición. Físicamente, el momento dipolar de la transición es una medida del "golpe" que el electrón da o recibe del campo electromagnético. Para evaluar el momento dipolar de la transición, consideremos cada componente por separado. Por ejemplo, para la componente z,

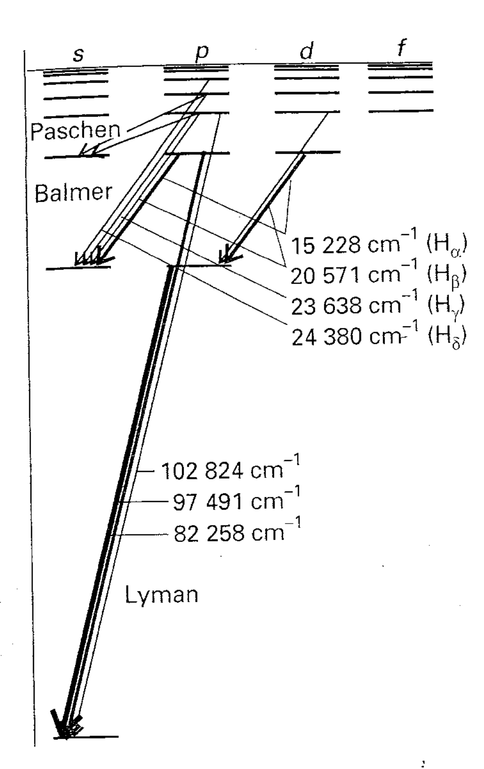
$$\mu_{z,fi} = -e\langle f|z|i\rangle = -e\int \psi_f^* z \psi_i \, d\tau \tag{29}$$

Para evaluar la integral, a partir de la Tabla 12.3 vemos que $z = (4\pi/3)^{1/2}\, rY_{1,0}$, de manera que

$$\int \psi_f^* z \psi_i \, d\tau = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} \int_0^\infty R^*_{n_f, l_f}\, rR_{n_i, l_i}\, r^2\, dr$$
$$\times \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y^*_{l_f, m_{l,f}}(\theta, \phi)\, Y_{1,0}(\theta, \phi)\, Y_{l_i, m_{l,i}}(\theta, \phi) \operatorname{sen}\theta \, d\theta \, d\phi$$

De las propiedades de los armónicos esféricos (Tabla 12.3), resulta que la integral

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y^*_{l_f, m_{l,f}}(\theta, \phi)\, Y_{1,m}(\theta, \phi)\, Y_{l_i, m_{l,i}}(\theta, \phi) \operatorname{sen}\theta \, d\theta \, d\phi$$



13.19 Diagrama grotriano que esquematiza la aparición y análisis de las líneas del espectro del hidrógeno atómico. Cuanto más grosor tenga la línea, más intensa será la transición.

es cero a menos que $l_f = l_i \pm 1$ y $m_{l,f} = m_{l,i} + m$. Ya que $m = 0$ en el presente caso, la integral angular, y por consiguiente la componente z del momento dipolar de la transición, es cero a menos que $\Delta l = \pm 1$ y $\Delta m_l = 0$, que es una parte del conjunto de reglas de selección. El mismo procedimiento, pero considerando las componentes x e y, da el conjunto completo de reglas de selección.

Ilustración

Para identificar los orbitales a los que un electrón 4*d* puede realizar transiciones radiantes, primero identificaremos el valor de l y luego aplicaremos la regla de selección para este número. Puesto que $l = 2$, el orbital final debe tener $l = 1$ o 3. Así, un electrón puede realizar una transición desde un orbital 4*d* a cualquier orbital *np* (sujeto a que $\Delta m_l = 0, \pm 1$) y a cualquier orbital *nf* (sujeto a la misma regla). Sin embargo, no puede realizar una transición a cualquier otro orbital, de manera que una transición a cualquier orbital *ns* o a otro orbital *nd* está prohibida.

Autoevaluación 13.6 ¿A qué orbitales puede realizar transiciones radiantes un electrón 4*s*?

[Sólo a orbitales *np*]

Las reglas de selección explican la estructura de un **diagrama grotriano** (Fig. 13.19), que resume las energías de los estados y las transiciones entre ellos. El grosor de las líneas de transición en el diagrama es un índice de sus intensidades relativas en el espectro.

Estructura de átomos multielectrónicos

La ecuación de Schrödinger para átomos multielectrónicos es mucho más complicada debido a que todos los electrones interaccionan entre sí. Incluso para el átomo de helio, con sus dos electrones, no existen expresiones analíticas para los orbitales y energías, con lo que nos vemos forzados a realizar aproximaciones. Adoptaremos una aproximación simple basada en lo que conocemos acerca de la estructura de los átomos hidrogenoides. Más adelante veremos los tipos de cálculos numéricos que se emplean usualmente para obtener funciones de onda y energías exactas.

13.4 La aproximación orbital

La función de onda de un átomo multielectrónico es una función muy complicada de las coordenadas de todos los electrones y debería escribirse $\Psi(r_1, r_2, ...)$, donde r_i es el vector distancia desde el núcleo hasta el electrón *i*. Sin embargo, en la **aproximación orbital** suponemos que una primera aproximación razonable a esta función de onda exacta se obtiene pensando que cada electrón está ocupando su "propio" orbital y escribiendo

$$\Psi(r_1, r_2, \ldots) = \psi(r_1)\,\psi(r_2) \tag{30}$$

Podemos pensar que los orbitales individuales son parecidos a los orbitales hidrogenoides, pero con cargas nucleares que son modificadas por la presencia del resto de electrones del átomo. Esta descripción es sólo aproximada, pero es un modelo útil para el estudio de las propiedades químicas de los átomos y es el punto de partida para descripciones más sofisticadas de la estructura atómica.

Justificación 13.6

La aproximación orbital sería exacta si no existieran interacciones entre los electrones. Para demostrar la validez de esta afirmación, necesitamos considerar un sistema en que

el hamiltoniano para la energía es la suma de dos contribuciones, una para el electrón 1 y la otra para el electrón 2:

$$H = H_1 + H_2$$

En un átomo real (tal como el átomo de helio), existe un término adicional correspondiente a la interacción entre los dos electrones, pero ignoramos este término. Veremos ahora que, si $\psi(r_1)$ es una función propia de H_1 con energía E_1 y $\psi(r_2)$ es una función propia de H_2 con energía E_2, entonces el producto $\Psi(r_1, r_2) = \psi(r_1)\,\psi(r_2)$ es una función propia del hamiltoniano conjunto. Para hacer esto escribimos

$$\begin{aligned} H\Psi(r_1, r_2) &= (H_1 + H_2)\,\psi(r_1)\,\psi(r_2) \\ &= \{H_1\,\psi(r_1)\}\,\psi(r_2) + \psi(r_1)\,\{H_2\,\psi(r_2)\} \\ &= \{E_1\,\psi(r_1)\}\,\psi(r_2) + \psi(r_1)\,\{E_2\,\psi(r_2)\} \\ &= (E_1 + E_2)\,\psi(r_1)\,\psi(r_2) = E\Psi(r_1, r_2) \end{aligned}$$

donde $E = E_1 + E_2$. Éste es el resultado que queríamos probar. Sin embargo, si los electrones interaccionan (como de hecho hacen), entonces esta prueba falla.

(a) El átomo de helio

La aproximación orbital nos permite expresar la estructura electrónica de un átomo dando su **configuración**, la lista de orbitales ocupados (normalmente, pero no necesariamente, en su estado fundamental). Así, como el estado fundamental de un átomo hidrogenoide consiste en el único electrón en un orbital 1*s*, resumimos su configuración como $1s^1$.

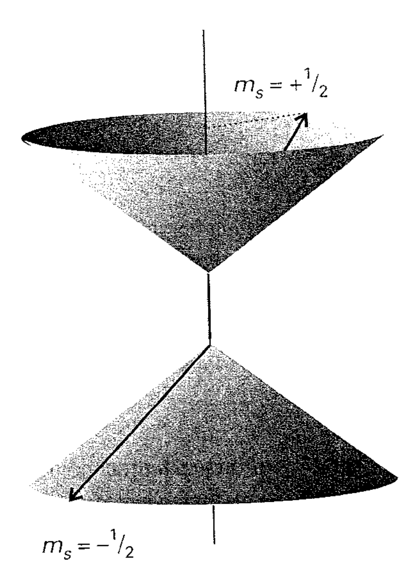
El átomo de He tiene dos electrones. Podemos imaginar que el átomo se forma añadiendo los electrones de uno en uno a los orbitales del núcleo desnudo (de carga 2*e*). El primer electrón ocupa un orbital hidrogenoide 1*s*, pero debido a que $Z = 2$ este orbital es más compacto que en el H. El segundo electrón se acomoda con el primero en el orbital 1*s*, de manera que la configuración electrónica del He es $1s^2$.

(b) El principio de Pauli

El litio, con $Z = 3$, tiene tres electrones. Los primeros dos ocupan un orbital 1*s* dibujado de una forma aún más compacta que en el He alrededor del núcleo con más carga. Sin embargo, el tercer electrón no puede juntarse con los dos primeros en el orbital 1*s* ya que esta configuración está prohibida por el **principio de exclusión de Pauli:**

> **Un orbital dado no puede estar ocupado por más de dos electrones y, si está ocupado por dos, entonces sus spines deben estar apareados.**

Los electrones con spines apareados, que se identifican por ↑↓, tienen un momento angular de spin neto cero ya que el spin de un electrón se anula con el spin del otro. Concretamente, un electrón tiene $m_s = +\frac{1}{2}$ y el otro tiene $m_s = -\frac{1}{2}$, y están orientados en sus respectivos conos de manera que el spin resultante es cero (Fig. 13.20). El principio de exclusión es la clave de la estructura de los átomos complejos, la periodicidad química y la estructura molecular. Fue propuesto por Wolfgang Pauli en 1924 cuando estaba intentando entender la ausencia de algunas líneas del espectro del helio. Más tarde se pudo derivar una forma generalizada del principio a partir de consideraciones teóricas.



13.20 Los electrones con spines apareados tienen un momento angular de spin resultante cero. Se pueden representar mediante dos vectores que están situados en una posición indeterminada sobre los conos que aquí se muestran, pero, independientemente de dónde esté uno en su cono, el otro apunta en la dirección opuesta; su resultante es nula.

Justificación 13.7

El principio de exclusión de Pauli se aplica a cualquier par de fermiones idénticos (partículas con spin semientero). Así, se aplica a los protones, neutrones y núcleos de ^{13}C (todos ellos tienen spin $\frac{1}{2}$) y a núcleos de ^{35}Cl (que tienen spin $\frac{3}{2}$). No se aplica a bosones idénticos (partículas con spin entero), que incluyen fotones (spin 1), núcleos de ^{12}C (spin 0). Cualquier número de bosones idénticos puede ocupar el mismo orbital.

El principio de exclusión de Pauli es un caso especial de un enunciado más general llamado **principio de Pauli:**

Cuando se intercambian las etiquetas de dos fermiones idénticos, la función de onda total cambia su signo. Cuando se intercambian las etiquetas de dos bosones idénticos, la función de onda total mantiene su signo.

Por "función de onda total" se quiere indicar la función de onda entera, incluyendo el spin de las partículas.

Consideremos la función de onda de dos electrones $\Psi(1, 2)$. El principio de Pauli implica que es un hecho natural (que tiene sus raíces en la teoría de la relatividad) que la función de onda debe cambiar su signo si intercambiamos las etiquetas 1 y 2 dondequiera que estén en la función:

$$\Psi(2, 1) = -\Psi(1, 2) \tag{31}$$

Supongamos que dos electrones de un átomo ocupan un orbital ψ, entonces en la aproximación orbital la función de onda total es $\psi(1)\psi(2)$. Para aplicar el principio de Pauli, debemos tratar con la función de onda *total*, que incluya al spin. Hay varias posibilidades para dos spines: ambos α, designados por $\alpha(1)\alpha(2)$, ambos β, designados por $\beta(1)\beta(2)$ y uno α y otro β, designados por $\alpha(1)\beta(2)$ o $\beta(1)\alpha(2)$. Debido a que no podemos decir qué electrón es α y cuál β, en el último caso es apropiado expresar los estados de spin como las combinaciones lineales (normalizadas)

$$\sigma_+(1, 2) = \frac{1}{2^{1/2}}\{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\} \qquad \sigma_-(1, 2) = \frac{1}{2^{1/2}}\{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\} \tag{32}$$

ya que éstas permiten a un spin ser α y al otro ser β con la misma probabilidad. Por lo tanto, la función de onda total del sistema será el producto de la parte orbital y uno de los cuatro estados de spin:

$$\psi(1)\psi(2)\alpha(1)\alpha(2) \quad \psi(1)\psi(2)\beta(1)\beta(2) \quad \psi(1)\psi(2)\sigma_+(1, 2) \quad \psi(1)\psi(2)\sigma_-(1, 2)$$

El principio de Pauli dice que, para que una función de onda sea aceptable (para electrones), debe cambiar su signo cuando los electrones sean intercambiados. En cada caso, el cambio de las etiquetas 1 y 2 convierte al factor $\psi(1)\psi(2)$ en $\psi(2)\psi(1)$, que es lo mismo, ya que el orden en la multiplicación de las funciones no altera el valor del producto. Lo mismo sucede con $\alpha(1)\alpha(2)$ y $\beta(1)\beta(2)$. Por lo tanto, los dos primeros productos totales no son permitidos, ya que no cambian el signo. La combinación $\sigma_+(1, 2)$ cambia a

$$\sigma_+(2, 1) = \frac{1}{2^{1/2}}\{\alpha(2)\beta(1) + \beta(2)\alpha(1)\} = \sigma_+(1, 2)$$

ya que es la función original escrita en otro orden. Por lo tanto, el tercer producto total tampoco está permitido. Finalmente, consideramos $\sigma_-(1, 2)$:

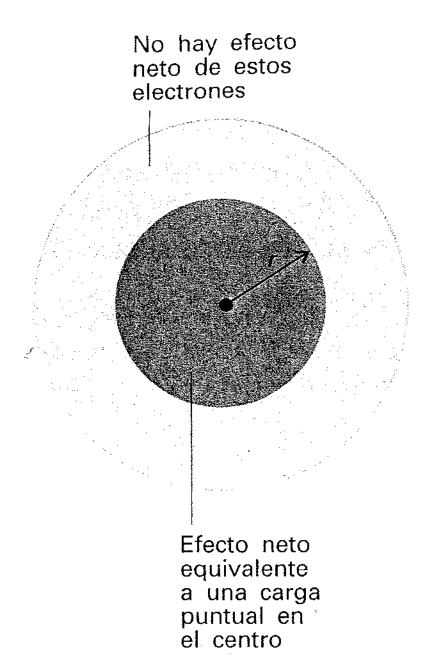
$$\sigma_-(2, 1) = \frac{1}{2^{1/2}}\{\alpha(2)\beta(1) - \beta(2)\alpha(1)\} = -\frac{1}{2^{1/2}}\{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\}$$

$$= -\sigma_-(1, 2)$$

Esta combinación cambia el signo (es "antisimétrica"). El producto $\psi(1)\psi(2)\sigma_-(1, 2)$ también cambia de signo al intercambiar las partículas y por lo tanto es aceptable.

Vemos ahora que sólo uno de los cuatro posibles estados está permitido por el principio de Pauli y que el que ha prevalecido tiene los spines α y β apareados.[2] Éste es el contenido del principio de exclusión de Pauli. El principio de exclusión de Pauli es irrelevante cuando los orbitales ocupados por los electrones son diferentes y, entonces, ambos elec-

2 La distinción entre σ_+ y σ_-, que tienen ambas un spin α y otro β, se explica en la Sección 13.7.



13.21 Un electrón a distancia r del núcleo experimenta una repulsión coulómbica del resto de electrones existentes dentro de la esfera de radio r que es equivalente a una carga puntual negativa localizada en el núcleo. La carga negativa reduce la carga nuclear efectiva del núcleo de Ze a $Z_{ef}e$.

trones pueden tener (pero no necesitan tener) el mismo estado de spin. De todas formas, incluso entonces la función de onda global debe ser antisimétrica en su totalidad y debe satisfacer el principio de Pauli.

En el litio (Z = 3), el tercer electrón no puede entrar en el orbital 1s ya que este orbital está lleno: decimos que la capa K está **completa** y que los dos electrones forman una **capa cerrada**. Debido a que una capa cerrada similar es característica del átomo de He, la designamos por [He]. El tercer electrón está excluido de la capa K y deberá ocupar el siguiente orbital disponible, que es uno con n = 2 y por lo tanto pertenecerá a la capa L. Sin embargo, tenemos que decidir ahora si el siguiente orbital disponible es un orbital 2s o un orbital 2p y por lo tanto si la configuración de menor energía del átomo es [He]$2s^1$ o [He]$2p^1$.

(c) Penetración y apantallamiento

Excepto para átomos hidrogenoides, los orbitales 2s y 2p (y en general todas las subcapas de una capa dada) no son degenerados en átomos multielectrónicos. Por razones que ahora explicaremos, los orbitales s generalmente están situados con energías menores que los orbitales p de una misma capa y los orbitales p están situados por debajo de los orbitales d.

Un electrón en un átomo multielectrónico experimenta una repulsión coulómbica del resto de los electrones presentes. Si está a distancia r del núcleo, experimenta una repulsión que puede ser representada por una carga negativa localizada en el núcleo e igual en magnitud a la carga total de los electrones dentro de la esfera de radio r (Fig. 13.21). El efecto de esta carga puntual negativa, cuando se promedia sobre todas las posiciones del electrón, es el de reducir la carga total del núcleo de Ze a $Z_{ef}e$, la **carga nuclear efectiva**. Decimos que el electrón experimenta una **carga nuclear apantallada** y que la diferencia entre Z y Z_{ef} se llama la **constante de apantallamiento**, σ:

$$Z_{ef} = Z - \sigma \qquad [33]$$

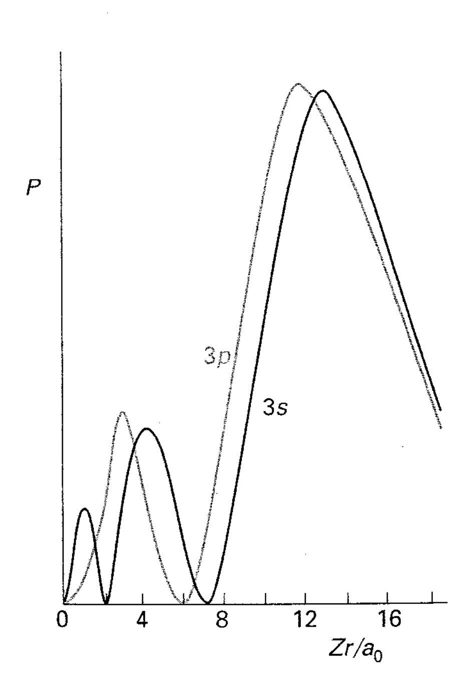
Los electrones realmente no "bloquean" la totalidad de la atracción coulómbica del núcleo: la constante de apantallamiento es simplemente una manera de expresar el resultado neto de la atracción nuclear y de las repulsiones electrónicas en términos de una única carga equivalente en el centro del átomo.

La constante de apantallamiento es diferente para los electrones s y p debido a que tienen distribuciones radiales diferentes (Fig. 13.22). Un electrón s tiene una **penetración** más grande hacia las capas internas que un electrón p, en el sentido de que es más probable encontrarlo cerca del núcleo que a un electrón p de la misma capa (recordar que la función de onda de un orbital p es cero en el núcleo). Debido a que sólo los electrones dentro de la esfera definida por la posición del electrón (de hecho, los electrones del *core*) contribuyen al apantallamiento, un electrón s experimenta menor apantallamiento que un electrón p. En consecuencia, por los efectos combinados de la penetración y del apantallamiento, un electrón s está más estrechamente ligado que un electrón p de la misma capa. De forma similar, un electrón d penetra menos que un electrón p de la misma capa (recordar que la función de onda de un orbital d varía como r^2 cerca del núcleo, mientras que un orbital p varía como r) y por lo tanto experimenta menos apantallamiento.

Las constantes de apantallamiento para diferentes tipos de electrones en átomos han sido calculadas a partir de sus funciones de onda obtenidas por solución numérica de la ecuación de Schrödinger para el átomo (Tabla 13.3). En general, vemos que los electrones s de la capa de valencia experimentan un carga nuclear efectiva mayor que los electrones p, aunque haya algunas discrepancias. Volveremos a este punto más tarde.

La consecuencia de la penetración y del apantallamiento es que las energías de las subcapas en un átomo multielectrónico en general varían según el siguiente orden

$$s < p < d < f$$



13.22 Un electrón en un orbital s (aquí un orbital 3s) es más probable que se encuentre cerca del núcleo que un electrón en un orbital p de la misma capa (nótese la proximidad del máximo mas interno del orbital 3s al núcleo a r = 0). Así pues, un electrón s experimenta menor apantallamiento y está más estrechamente ligado que un electrón p.

Tabla 13.3* Constantes de apantallamiento atómicas

Elementos	Z	Orbital	σ
He	2	$1s$	0.3125
C	6	$1s$	0.3273
		$2s$	2.7834
		$2p$	2.8642

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos* al final del volumen.

Los orbitales individuales de una subcapa dada permanecen degenerados debido a que tienen las mismas características radiales y por lo tanto experimentan la misma carga nuclear efectiva.

Podemos ahora completar la historia del Li. Puesto que la capa con $n = 2$ está formada por dos subcapas no degeneradas, con el orbital $2s$ de menor energía que los tres orbitales $2p$, el tercer electrón ocupa el orbital $2s$. Esta ocupación se expresa como la configuración del estado fundamental $1s^2\,2s^1$, con el núcleo central rodeado por completo con una capa completa parecida al helio de dos electrones $1s$ y alrededor de ésta una más difusa con un electrón $2s$. Los electrones en la capa más alejada del átomo en su estado fundamental se llaman **electrones de valencia** ya que son, mayoritariamente, los responsables de los enlaces químicos que forman los átomos. Así, el electrón de valencia en el Li es un electrón $2s$ y los otros dos pertenecen a su *core*.

(d) El principio de Aufbau *(llenado progresivo)*

La extensión del procedimiento empleado para el H, He y Li a los otros átomos se llama **principio de llenado progresivo**, o "principio de *Aufbau*", de la palabra alemana para llenado progresivo. El principio de llenado progresivo propone un orden de ocupación de los orbitales hidrogenoides que tiene en cuenta las configuraciones del estado fundamental de los átomos neutros determinadas experimentalmente.[3]

Imaginemos un núcleo desnudo de número atómico Z, y que vamos colocando Z electrones en los orbitales sucesivamente. El orden de ocupación es

$$1s \quad 2s \quad 2p \quad 3s \quad 3p \quad 4s \quad 3d \quad 4p \quad 5s \quad 4d \quad 5p \quad 6s\ldots$$

y cada orbital debe acomodar dos electrones. Este orden de ocupación es aproximadamente el orden de energías de los orbitales individuales, ya que, en general, a menor energía del orbital, menor energía total del átomo como un todo cuando este orbital está ocupado. Sin embargo, existen efectos que lo complican debido a las repulsiones electrón-electrón que son importantes cuando los orbitales tienen energías similares (tales como los orbitales $4s$ y $3d$ próximos al Ca y al Sc) y deberemos tener cuidado con ellos.

Colocamos Z electrones sucesivamente en los orbitales sujetos a los requisitos del principio de exclusión que dice que no pueden ocupar cualquier orbital más de dos electrones. Puesto que una subcapa s está formada por un sólo orbital, sólo la pueden ocupar dos electrones. Una subcapa p consiste en tres orbitales, por lo que puede contener seis electrones; una subcapa d consiste en cinco orbitales y podrá contener hasta diez electrones.

Como ejemplo, consideremos al átomo de carbono, que con $Z = 6$ tiene seis electrones para colocar. Dos electrones entran y completan el orbital $1s$, dos electrones entran y completan el orbital $2s$, dejando dos electrones para ocupar los orbitales de la subcapa $2p$. Así, la configuración del estado fundamental del C es $1s^2 2s^2 2p^2$, o de forma más sucinta $[\mathrm{He}]2s^2 2p^2$, con [He] representando al core $1s^2$ similar al He. Sin embargo, podemos ser más precisos: podemos esperar que los dos últimos electrones ocupen orbitales $2p$ diferentes debido a que entonces estarán más apartados en promedio y se repelerán menos que si estuvieran en el mismo orbital. Así, se puede considerar que un electrón ocupa un orbital $2p_x$ y el otro un orbital $2p_y$ (la designación x, y, z es arbitraria y sería igual si hubiéramos usado formas complejas de estos orbitales) y la configuración de menor energía del átomo es $[\mathrm{He}]2s^2 2p_x^1 2p_y^1$. La misma regla se aplica siempre que orbitales degenerados de la misma subcapa sean accesibles a la ocupación. Así, otra regla para el principio de llenado progresivo es:

> **Los electrones ocupan orbitales diferentes de una subcapa dada antes que ocupar doblemente alguno de ellos.**

Así el nitrógeno ($Z = 7$) tiene la configuración $[\mathrm{He}]2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ y sólo cuando llegamos al oxígeno ($Z = 8$) tenemos un orbital doblemente ocupado, dando $[\mathrm{He}]2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$.

3 Las configuraciones electrónicas se determinan espectroscópicamente o a partir de medidas de propiedades magnéticas.

Un punto adicional surge cuando los electrones ocupan orbitales en solitario, para los que ya no existe la obligación de que sus spines estén apareados. Necesitamos saber si la energía más baja se alcanza cuando los spines de los electrones son iguales (ambos α, por ejemplo, representados por $\uparrow\uparrow$, si hay dos electrones a considerar, como en el C) o cuando están apareados ($\uparrow\downarrow$). Esta cuestión se resuelve con la observación empírica conocida como **regla de Hund**:

> **Un átomo en su estado fundamental adopta la configuración con el mayor número de electrones desapareados.**

La explicación de la regla de Hund es sutil, pero refleja la propiedad mecanocuántica de la **correlación de spin** de que, como se demostrará en la *Justificación 13.8*, los electrones con spines paralelos se comportan como si tuvieran la tendencia a permanecer separados y de esta manera repeler menos a los demás.[4] Podemos concluir que, en el estado fundamental del átomo de carbono, los dos electrones $2p$ tienen el mismo spin, que todos los electrones $2p$ en los átomos de N tienen el mismo spin y que los dos electrones $2p$ en orbitales diferentes en el átomo de O tienen el mismo spin (los dos del orbital $2p_x$ están necesariamente apareados).

Justificación 13.8

Suponer que el electrón 1 está descrito por la función de onda $\psi_a(r_1)$ y que el electrón 2 está descrito por la función de onda $\psi_b(r_2)$; entonces, en la aproximación orbital, la función de onda conjunta de los electrones es el producto $\Psi = \psi_a(r_1)\,\psi_b(r_2)$. Sin embargo, esta función de onda no es aceptable, ya que sugiere que sabemos qué electrón está en cada orbital, cuando no podemos seguir a los electrones. De acuerdo con la mecánica cuántica, la descripción correcta se consigue con una de las dos funciones de onda siguientes:

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{2^{1/2}}\,\{\psi_a(r_1)\,\psi_b(r_2) \pm \psi_b(r_1)\,\psi_a(r_2)\}$$

De acuerdo con el principio de Pauli (*Justificación 13.7*), puesto que Ψ_+ es simétrica respecto al intercambio de partículas, debe ser multiplicada por una función de spin antisimétrica (la que identificamos por σ_- en la *Justificación 13.7*). Esta combinación corresponde a un estado de spin apareado. Contrariamente, Ψ_- es antisimétrica, por lo que debe multiplicarse por una de los tres estados de spin simétricos. Estos tres estados simétricos corresponden a electrones con spines paralelos.[5]

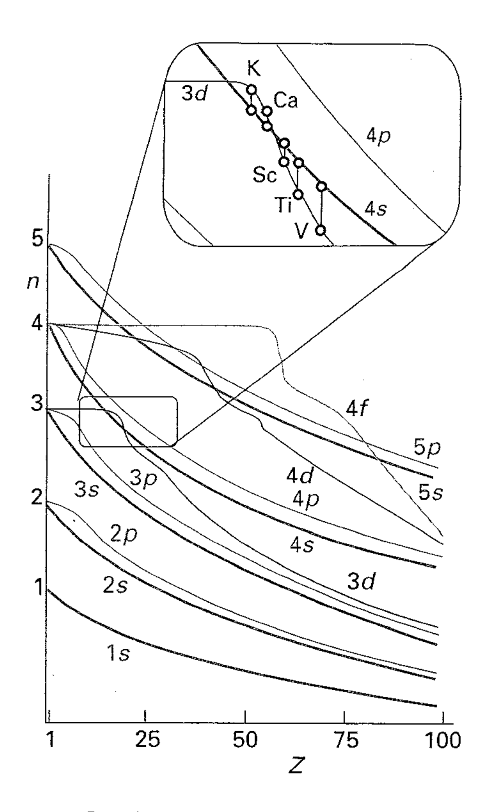
Consideremos ahora los valores de las dos combinaciones cuando un electrón se aproxima al otro y $r_1 = r_2$. Vemos que Ψ_- se anula, lo que significa que existe una probabilidad cero de encontrar a los dos electrones en el mismo punto del espacio cuando tienen spines paralelos. La otra combinación no se anula cuando los dos electrones están en el mismo punto del espacio. Puesto que los dos electrones tienen distribuciones espaciales relativas diferentes dependiendo de si sus spines son paralelos o no, resulta que sus interacciones coulómbicas son diferentes por lo que los dos estados tienen energías diferentes.

El neón, con $Z = 10$, tiene la configuración [He]$2s^2 2p^6$, lo que completa la capa *L*. Esta configuración de capa cerrada se representa por [Ne] y actúa como un *core* para los elementos siguientes. El próximo electrón debe entrar en el orbital $3s$ y empezar una nueva capa, de manera que un átomo de Na, con $Z = 11$, tiene la configuración [Ne]$3s^1$. Como el litio con la configuración [He]$2s^1$, el sodio tiene un electrón *s* fuera de un *core* completo.

Este análisis nos ha llevado al origen de la periodicidad química. La capa *L* se completa con ocho electrones, de manera que el elemento con $Z = 3$ (Li) debería tener propiedades similares

4 El efecto de la correlación de spin es el de permitir al átomo contraerse ligeramente, ya que la interacción electrón-núcleo mejora cuando los spines son paralelos.

5 Ver Sección 13.7 para una explicación de este punto.



13.23 Energías de los orbitales de los elementos. Nótense las energías relativas de los orbitales $3d$ y $4s$ cercanas al potasio (ver recuadro).

a las del elemento con $Z = 11$ (Na). De manera parecida, Be ($Z = 4$) debería ser similar al $Z = 12$ (Mg), y así sucesivamente, hasta los gases nobles He ($Z = 2$), Ne ($Z = 10$) y Ar ($Z = 18$).

El argón tiene completas las subcapas $3s$ y $3p$ y como los orbitales $3d$ son de energía elevada se considera como si tuviera una configuración de capas cerradas. En efecto, los orbitales $3d$ son de energía tan elevada que el siguiente electrón (para el K) ocupa el orbital $4s$ y la configuración de un átomo de K es análoga a la de un átomo de Na. Lo mismo ocurre con el átomo de Ca, que tiene la configuración [Ar]$4s^2$. Sin embargo, llegados a este punto, los orbitales $3d$ se hacen comparables en energía con los orbitales $4s$ (Fig. 13.23) y se empiezan a llenar.

Se pueden acomodar diez electrones en los cinco orbitales $3d$, lo que tiene lugar para las configuraciones electrónicas del escandio al zinc. Sin embargo, el principio de llenado progresivo hace predicciones menos claras acerca de la configuración del estado fundamental de estos elementos, ya que las repulsiones electrón-electrón son comparables con las diferencias de energía entre los orbitales $4s$ y $3d$ y un análisis simple no funciona. En el galio, la energía de los orbitales $3d$ está tan por debajo de la de los orbitales $4s$ y $4p$ que los orbitales $3d$ pueden ser completamente ignorados y el principio de llenado progresivo puede ser aplicado en la misma forma que en los períodos precedentes. Ahora, las subcapas $4s$ y $4p$ constituyen la capa de valencia y el período termina con el kriptón. Debido a que han intervenido 18 electrones desde el argón, este período es el primer "período largo" de la tabla periódica. La existencia de los elementos del bloque *d* (los "metales de transición") refleja la ocupación paso a paso de los orbitales $3d$ y las tendencias sutiles de la energía a lo largo de la serie dan cuenta de la rica complejidad de la química inorgánica de los metales *d*. Una participación similar de los orbitales *f* en los Períodos 6 y 7 dan cuenta de la existencia del bloque *f* de la tabla periódica (lantánidos y actínidos).

(e) La configuración de los iones

Deducimos las configuraciones de los cationes de los elementos en los bloques *s*, *p* y *d* de la tabla periódica sacando electrones de la configuración del estado fundamental del átomo neutro en un orden concreto. Primero, se sacan los electrones de valencia *p*, luego los electrones de valencia *s* y más tarde tantos electrones *d* como sean necesarios para alcanzar la carga deseada. Por ejemplo, debido a que la configuración del Fe es [Ar]$3d^6 4s^2$, el catión Fe^{3+} tiene la configuración [Ar]$3d^5$.

La configuración de los aniones se deduce aplicando el principio de llenado progresivo y añadiendo electrones al átomo neutro hasta alcanzar la configuración del próximo gas noble. Así, la configuración del ion O^{2-} se alcanza añadiendo dos electrones a [He]$2s^2 2p^4$, para dar [He]$2s^2 2p^6$, la misma que la configuración del neón.

(f) Energías de ionización y afinidades electrónicas

La energía mínima necesaria para sacar un electrón de un átomo multielectrónico es la **primera energía de ionización**, I_1, del elemento.[6] La **segunda energía de ionización**, I_2, es la mínima energía necesaria para sacar un segundo electrón (del catión con una sola carga). La variación de la primera energía de ionización a lo largo de la tabla periódica se muestra en la Figura 13.24 y se han recogido algunos valores numéricos en la Tabla 13.4. En estudios termodinámicos, a menudo necesitamos la **entalpía de ionización estándar**, $\Delta_{ion}H^\ominus$. Como se muestra en la *Justificación 13.9*, las dos están relacionadas por

$$\Delta_{ion}H^\ominus(T) = I + \tfrac{5}{2}RT \qquad (34)$$

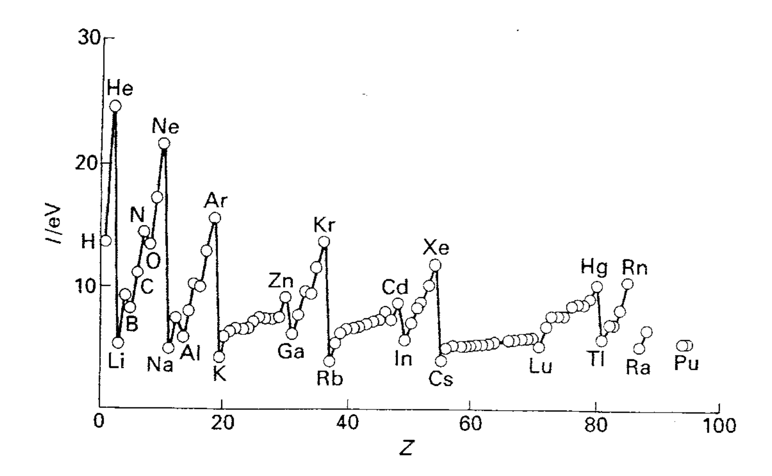
A 298 K, la diferencia entre la entalpía de ionización y su correspondiente energía de ionización es 6.20 kJ mol^{-1}.

Tabla 13.4* Primera y segunda energías de ionización, I_1/(kJ mol^{-1}) y I_2/(kJ mol^{-1})

H	1312	
He	2372	5251
Mg	738	1451
Na	496	4562

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos*.

6 El símbolo recomendado por la IUPAC para la energía de ionización es E_i; no obstante, esta notación se presta a confusiones.



13.24 Primeras energías de ionización de los elementos representadas respecto al número atómico.

Justificación 13.9

De la ley de Kirchhoff (Sección 2.9 y Ec. 2.45) se deduce que la entalpía de reacción para

$$M(g) \longrightarrow M^+(g) + e^-(g)$$

a temperatura T está relacionada con el valor a $T = 0$ mediante

$$\Delta_r H^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(0) + \int_0^T \Delta_r C_p^\ominus \, dT$$

La capacidad calorífica a presión constante de cada especie de la reacción vale $\frac{5}{2}RT$, de manera que $\Delta_r C_p^\ominus = +\frac{5}{2}R$. Por lo tanto, la integral en esta expresión valdrá $+\frac{5}{2}RT$. La entalpía de reacción a $T = 0$ coincide con la energía (molar) de ionización, I. De ello resulta la Ec .34. La misma expresión se aplica a cada paso sucesivo de ionización, de manera que la entalpía *global* de ionización para la formación de M^{2+} es

$$\Delta_r H^\ominus(T) = I_1 + I_2 + 5RT$$

Tabla 13.5* Afinidades electrónicas, E_{ae}/(kJ mol^{-1})

Cl	349		
F	322		
H	73		
O	141	O^-	−844

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos.*

La **afinidad electrónica**, E_{ae}, es la energía liberada cuando un electrón se une a un átomo en fase gaseosa (Tabla 13.5). Según un convenio generalmente aceptado, común y lógico pero no universal (que adoptamos), la afinidad electrónica es positiva si se libera energía cuando el electrón se une al átomo (esto es, $E_{ae} > 0$ implica que la unión del electrón es exotérmica). Utilizando un argumento similar al de la *Justificación 13.9* resulta que la **entalpía de ganancia electrónica estándar**, $\Delta_{ge}H^\ominus$, a temperatura T está relacionada con la afinidad electrónica por

$$\Delta_{ge}H^\ominus(T) = -E_{ae} - \tfrac{5}{2}RT \qquad (35)$$

Nótese el cambio de signo. En ciclos termodinámicos típicos el factor $\frac{5}{2}RT$ que aparece en la Ec. 35 se anula, lo mismo que en la Ec. 34, de manera que las energías de ionización y las afinidades electrónicas pueden emplearse directamente. Un punto importante a tener en cuenta es que la entalpía de ganancia electrónica de la especie X es el valor negativo de la entalpía de ionización de su ion negativo:

$$\Delta_{ge}H^\ominus(X) = -\Delta_{ion}H^\ominus(X^-) \qquad (36)$$

Como a menudo la energía de ionización es más fácil de medir que la afinidad electrónica, esta relación se puede utilizar para determinar valores numéricos en el futuro.

Las energías de ionización y las afinidades electrónicas muestran periodicidades, pero las primeras son más regulares y nos centraremos en ellas. El litio tiene una primera energía de ionización baja: su electrón más externo está bien apantallado del núcleo central por los electrones del core ($Z_{ef} = 1.3$, comparada con $Z = 3$) y es fácilmente extraíble. El berilio tie-

ne una carga nuclear más elevada que la del litio y su electrón más externo (uno de los dos electrones 2*s*) es más difícil de extraer: su energía de ionización es más elevada. La energía de ionización decrece entre el berilio y el boro ya que, en este último, el electrón más externo ocupa un orbital 2*p* y está menos fuertemente ligado que si fuera un electrón 2*s*. La energía de ionización aumenta entre el boro y el carbono ya que el electrón más externo del último es también un 2*p* y la carga nuclear ha aumentado. El nitrógeno tiene aún una energía de ionización más elevada debido al aumento de la carga nuclear.

En este punto hay un pliegue en la curva que reduce la energía de ionización del oxígeno por debajo de la que cabría esperar por simple extrapolación. La explicación cabe buscarla en que en el oxígeno un orbital 2*p* debe estar doblemente ocupado y las repulsiones electrón-electrón aumentan por encima de lo que cabría esperar por simple extrapolación a lo largo de la fila. Además, la pérdida de un electrón 2*p* da una configuración con una subcapa medio llena (parecida a la del N), que es una disposición de baja energía, por lo que la energía de $O^+ + e^-$ es menor que la que cabría esperar y la energía de ionización también es comparativamente baja. (El pliegue es menos pronunciado en la próxima fila, entre el fósforo y el azufre debido a que sus orbitales están más difuminados.) Los valores para el oxígeno, flúor y neón van más o menos en la misma línea, de forma que el aumento de su energía de ionización refleja el aumento de la atracción del núcleo de mayor carga sobre los electrones más exteriores.

El electrón más exterior del sodio es un 3*s*. Está lejos del núcleo y la carga de este último está apantallada por el *core* compacto y completo parecido al neón. Como resultado, la energía de ionización del sodio es sustancialmente más baja que la del neón. El ciclo periódico se inicia otra vez a lo largo de esta fila y se puede analizar la variación de la energía de ionización con argumentos similares.

Las afinidades electrónicas tienen el valor más elevado cerca del flúor, ya que el electrón que entra ocupa una vacante en la capa de valencia compacta y puede interaccionar fuertemente con el core. La incorporación de un electrón a un anión (como la formación de O^{2-} a partir de O^-) es invariablemente endotérmica, por lo que E_{ae} es negativa. El electrón entrante es repelido por la carga ya presente. Las afinidades electrónicas son también pequeñas y pueden ser negativas, cuando un electrón ocupa un orbital que está lejos del núcleo (como ocurre con los átomos de metales alcalinos pesados) o está forzado por el principio de Pauli a ocupar una nueva capa (como en el caso de los átomos de gas noble).

13.5 Orbitales de campo autoconsistente

La dificultad central de la ecuación de Schrödinger radica en la presencia de los términos de la interacción electrón-electrón. La energía potencial de los electrones es

$$V = -\sum_i \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} + \frac{1}{2}\sum_{i,j}{}' \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \qquad (37)$$

La prima de la segunda suma indica que $i \neq j$ y el factor un medio evita el doble contaje de las repulsiones entre pares de electrones (1 con 2 es lo mismo que 2 con 1). El primer término es la interacción total atractiva entre los electrones y el núcleo. El segundo término es la interacción total repulsiva; r_{ij} es la distancia entre los electrones i y j. Es una quimera intentar encontrar soluciones analíticas a una ecuación de Schrödinger con estos términos de energía potencial tan complicados, pero las técnicas computacionales permiten llegar a soluciones numéricas muy detalladas y fiables para las energías y funciones de onda. Las técnicas fueron originalmente introducidas por D.R. Hartree (antes de que los ordenadores fueran accesibles) y modificadas luego por V. Fock para tener en cuenta correctamente el principio de Pauli. De forma esquemática, el método del **campo autoconsistente de Hartree-Fock** (SCF) funciona como sigue.

Supongamos que tenemos una ligera idea de la estructura del átomo. En el átomo de Ne, por ejemplo, la aproximación orbital sugiere la configuración $1s^2 2s^2 2p^6$ con los orbitales aproximados por orbitales atómicos hidrogenoides. Ahora consideremos uno de los elec-

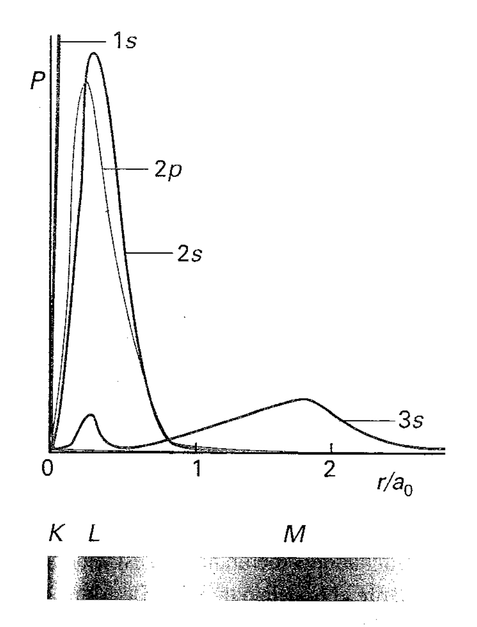
trones $2p$. Se puede encontrar una ecuación de Schrödinger para este electrón asignándole una energía potencial relacionada con la atracción nuclear y la repulsión del resto de electrones. Esta ecuación tiene la forma

$$\begin{aligned} &-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2\psi_{2p}(r_1)-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}\psi_{2p}(r_1) \\ &+2\sum_i\left\{\int\frac{\psi_i^*(r_2)\,\psi_i(r_2)\,e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\,d\tau_2\right\}\psi_{2p}(r_1) \\ &-\sum_i\left\{\int\frac{\psi_i^*(r_2)\,\psi_{2p}(r_2)\,e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\,d\tau_2\right\}\psi_i(r_1) \\ &=E_{2p}\psi_{2p}(r_1) \end{aligned} \qquad (38)$$

Los orbitales están etiquetados por i y las sumas de la izquierda recorren todos los orbitales ocupados. Se puede escribir una ecuación similar para los orbitales $1s$ y $2s$ en el átomo.

La Ec. 38 es temible, pero se puede interpretar examinando cada uno de sus términos. El primer término de la izquierda es la contribución usual de la energía cinética. El segundo término es la energía potencial de atracción del electrón al núcleo. El tercer término es la energía potencial del electrón considerado provocada por la densidad de carga $-e\,|\psi_i\,(r_2)|^2$ de los electrones en los otros orbitales ocupados. El cuarto término tiene en cuenta los efectos de la correlación de spin discutidos previamente. Obsérvese que, aunque la ecuación es para un orbital $2p$ del neón, depende de las funciones de onda del resto de orbitales atómicos ocupados.

No podemos resolver la Ec. 38 de forma analítica. Sin embargo, se puede resolver numéricamente si probamos una forma aproximada de las funciones de onda de todos los orbitales excepto el $2p$. Luego, el procedimiento se repite para el resto de orbitales del átomo, los $1s$ y $2s$. Esta secuencia de cálculos da la forma de los orbitales $2p$, $2s$ y $1s$ que en general serán diferentes del conjunto inicial empleado para empezar el cálculo.[7] Estos orbitales mejorados pueden ser empleados en otro ciclo del cálculo, obteniendo un segundo conjunto de orbitales mejorados. Se continúan los ciclos hasta que los orbitales y energías obtenidos no sean insignificantemente diferentes de aquellos que se emplearon al principio del ciclo que se está realizando. Las soluciones son entonces **autoconsistentes** y se aceptan como soluciones del problema.

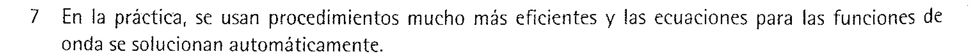


13.25 Funciones de distribución radial para los orbitales del Na basados en cálculos SCF. Obsérvese la estructura de casi-capa, con el orbital $3s$ fuera de las capas interiores K y L.

En la Figura 13.25 se recogen las representaciones de algunas de las funciones de distribución radial de Hartree-Fock de campo autoconsistente para el sodio. Muestran el agrupamiento de la densidad electrónica dentro de las capas, como ya anticiparon los primeros químicos, y las diferencias de penetración como se ha analizado anteriormente. Por lo tanto, estos cálculos SCF son coherentes con las discusiones cualitativas que se usaron para explicar la periodicidad química. Además, permiten llegar más allá, proveyéndonos de funciones de onda detalladas y energías precisas.

Espectros de átomos complejos

El espectro de los átomos se hace muy complicado rápidamente al aumentar el número de electrones, pero existen algunos hechos importantes que son moderadamente simples. La idea base es fácil: las líneas en el espectro (tanto de emisión como de absorción) ocurren cuando el átomo experimenta un cambio de estado de energía $|\Delta E|$ y emite o absorbe un fotón de frecuencia $\nu = |\Delta E|/h$ y el número de ondas $\tilde{\nu} = |\Delta E|/hc$. Así, podemos esperar que el espectro nos dé información acerca de las energías de los electrones en los átomos. Sin embargo, los niveles de energía reales no vienen dados sólo por las energías de los orbitales, ya que los electrones interaccionan unos con otros de varias maneras, dando lugar a nuevas contribuciones a la energía además de las que ya se han considerado.



7 En la práctica, se usan procedimientos mucho más eficientes y las ecuaciones para las funciones de onda se solucionan automáticamente.

13.6 Defectos cuánticos y límites de ionización

Una aplicación de la espectroscopia atómica es la determinación de las energías de ionización. Sin embargo, no podemos emplear indiscriminadamente el procedimiento ilustrado en el Ejemplo 13.1, ya que en general los niveles de energía de un átomo multielectrónico no varían como $1/n^2$. Si nos fijamos en los electrones más externos, sabemos que, como resultado de la penetración y del apantallamiento, experimentan una carga nuclear ligeramente superior a 1e debido a que en un átomo neutro los otros $Z - 1$ electrones anulan todo excepto una unidad de carga nuclear. Los valores típicos de Z_{ef} son un poco mayores que 1, por lo que cabe esperar que las energías de enlace vengan dadas por un término de la forma $-hc\mathcal{R}_{\text{átomo}}/n^2$, aunque ligeramente por debajo de la energía que dicha fórmula predice. Introduciremos, por tanto, un **defecto cuántico**, δ, y escribiremos la energía como $-hc\mathcal{R}_{\text{átomo}}/(n - \delta)^2$. Es más correcto considerar que el defecto cuántico es una cantidad puramente empírica.

Existen algunos estados que son lo suficientemente difusos para que la variación $1/n^2$ sea válida: estos estados se llaman **estados de Rydberg**. En tales casos se puede escribir

$$\tilde{\nu} = \frac{I}{hc} - \frac{\mathcal{R}_{\text{átomo}}}{n^2} \qquad (39)$$

y se puede usar una representación del número de ondas respecto de $1/n^2$ para obtener I por extrapolación; en la práctica, se realizaría un ajuste por regresión lineal mediante el empleo de un ordenador. Si el estado de menor energía no es el estado fundamental (una posibilidad si se desea generalizar el concepto de energía de ionización), la energía de ionización del estado fundamental puede ser determinada añadiendo la diferencia de energía apropiada a la energía de ionización obtenida como aquí se describe.

13.7 Estados singulete y triplete

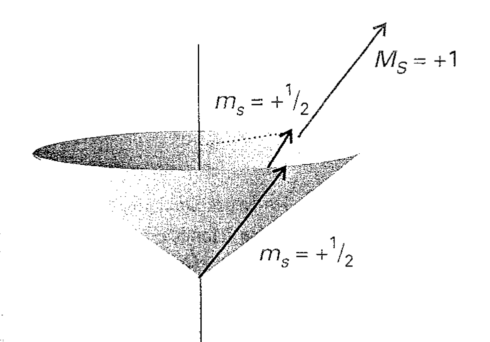
Supongamos que estamos interesados en los niveles de energía del átomo de He, con dos electrones. Sabemos que la configuración del estado fundamental es $1s^2$ y podemos prever que una configuración excitada será una en la que uno de los dos electrones ha sido promocionado a un orbital 2s, resultando la configuración $1s^12s^1$. Los dos electrones no necesitan estar apareados ya que ocupan orbitales diferentes. Según la regla de Hund, el estado del átomo con spines paralelos tiene menor energía que el estado en el que los spines están apareados. Ambos estados están permitidos y pueden contribuir al espectro del átomo.

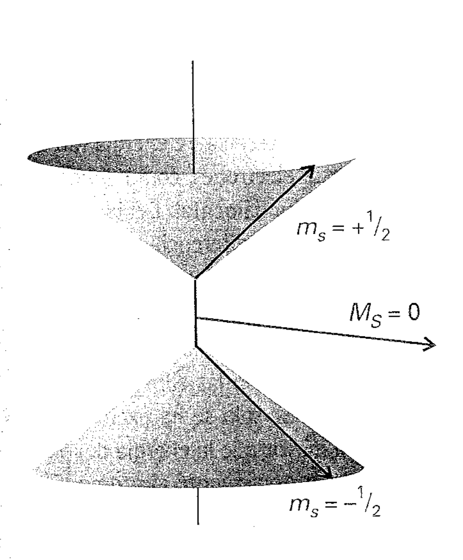
Los spines paralelos y antiparalelos (apareados) difieren en su momento angular de spin total. En la configuración apareada, los dos momentos de spin se anulan y habrá un spin neto cero (como se ilustró en la Fig. 13.20). La disposición de spines apareados se llama **singulete**. Su estado de spin es el que se identificó por σ_- en la discusión del principio de Pauli:

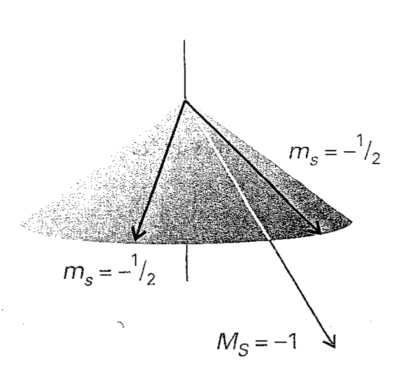
$$\sigma_-(1,2) = \frac{1}{2^{1/2}}\{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\} \qquad (40a)$$

El momento angular de los spines paralelos se suma dando un spin total no nulo y el estado resultante se llama un **triplete**. Como se ilustra en la Figura 13.26, hay tres maneras de alcanzar un spin total no nulo, pero sólo una manera de alcanzar un spin cero. Los tres estados de spin son las combinaciones simétricas introducidas con anterioridad:

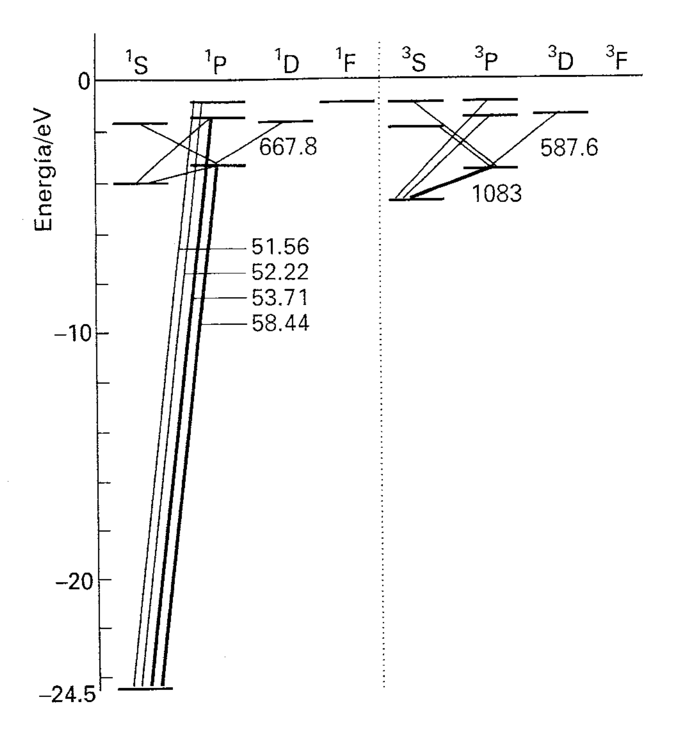
$$\alpha(1)\alpha(2) \qquad \sigma_+(1,2) = \frac{1}{2^{1/2}}\{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\} \qquad \beta(1)\beta(2) \qquad (40b)$$







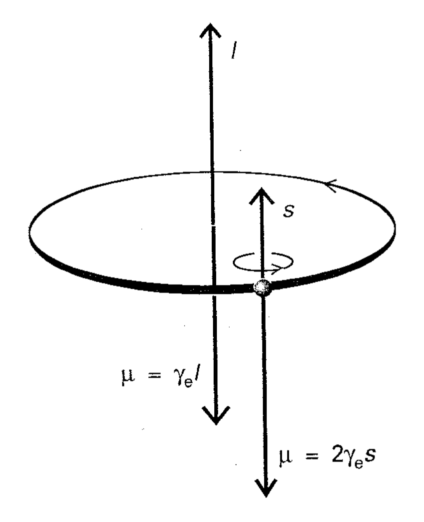
13.26 Cuando dos electrones tienen spines paralelos, tienen un momento angular de spin total no nulo. Hay tres maneras de alcanzar este resultado, que se muestran mediante estas representaciones vectoriales. Nótese que, aunque no podamos conocer la orientación de los spines en los conos, el ángulo entre los vectores es el mismo en los tres casos, indicando que para las tres configuraciones tenemos el mismo momento angular de spin total (esto es, la resultante de los dos vectores tiene la misma longitud en cada caso, pero apunta en direcciones diferentes). Comparar este diagrama con el de la Fig. 13.20, que muestra el caso antiparalelo. Nótese que, mientras dos spines apareados son totalmente antiparalelos, dos spines "paralelos" no son estrictamente paralelos.



13.27 Parte del diagrama grotriano del átomo de helio. Obsérvese que no hay transiciones entre los niveles singulete y triplete. Las longitudes de onda de las transiciones se dan en nanómetros.

El hecho de que una disposición de spines paralelos en la configuración $1s^12s^1$ del átomo de He tenga menor energía que la disposición antiparalela ahora puede ser expresado diciendo que el estado triplete de la configuración $1s^12s^1$ del He tiene menor energía que el estado singulete. Ésta es una conclusión general que se aplica a otros átomos (o moléculas) de forma que, *para estados que surgen de la misma configuración, el estado triplete tiene generalmente menor energía que el estado singulete.* El origen de la diferencia de energía radica en la correlación de spin de las interacciones coulómbicas entre electrones, como vimos en el caso de la regla de Hund para las configuraciones del estado fundamental. Debido a que la interacción coulómbica entre electrones en un átomo es fuerte, la diferencia de energías entre los estados singulete y triplete de la misma configuración puede ser elevada. Por ejemplo, los dos estados $1s^12s^1$ del He difieren en 6421 cm^{-1} (lo cual corresponde a 0.7691 eV).

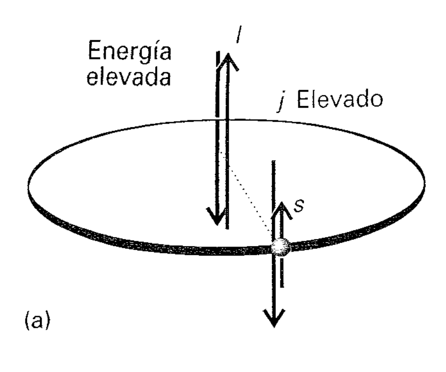
El espectro del helio atómico es más complicado que el del hidrógeno atómico, pero existen dos características que permiten simplificarlo. Uno es que sólo las configuraciones excitadas que se necesita conocer son de la forma $1s^1nl^1$: esto es, sólo se ha excitado un electrón. La excitación de dos electrones requiere una energía mayor que la energía de ionización del átomo, es decir, se forma el ion He^+ antes de excitar doblemente al átomo. Segundo, *no se producen transiciones entre estados singulete y triplete* debido a que la orientación relativa de los dos spines electrónicos no puede cambiar durante la transición. Así, hay un espectro que surge de las transiciones entre estados singulete (incluido el estado fundamental) y entre estados triplete, pero no entre ambos. Espectroscópicamente hablando, el helio se comporta como si fuera dos especies distintas y los primeros espectroscopistas se imaginaban realmente al helio como si consistiera de "parahelio" y "ortohelio". El diagrama grotriano para el helio de la Figura 13.27 muestra los dos conjuntos de transiciones.

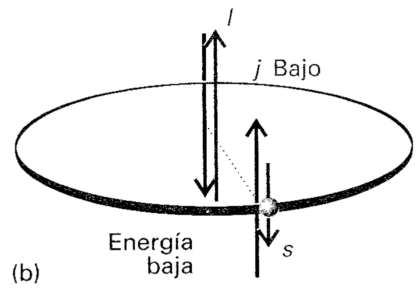


13.28 Un momento angular da lugar a un momento magnético (μ). Para un electrón, el momento magnético es antiparalelo al momento angular orbital, pero proporcional a él. Para un momento angular de spin, existe un factor 2 que aumenta el momento magnético dos veces su valor esperado (ver Sección 13.10).

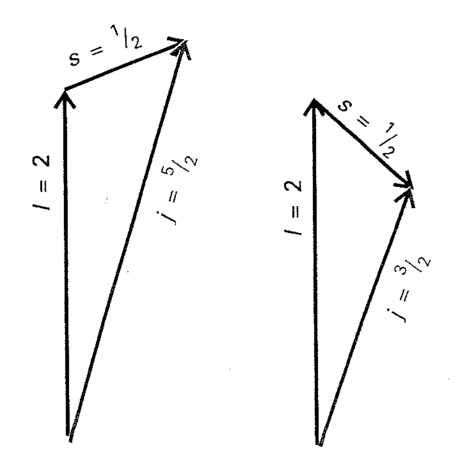
13.8 Acoplamiento spin-órbita

El spin del electrón tiene una implicación adicional en relación a la energía de los átomos. Debido a que un electrón tiene momento angular de spin y las cargas en movimiento generan campos magnéticos, un electrón tiene un momento magnético que surge de su spin (Fig. 13.28).





13.29 El acoplamiento spin-órbita es una interacción magnética entre los momentos magnéticos de spin y orbital. Cuando los momentos angulares son paralelos, como en (a), los momentos magnéticos se alinean desfavorablemente; cuando son opuestos, como en (b), la interacción es favorable. Este acoplamiento magnético es la causa del desdoblamiento de una configuración en niveles.



13.30 El acoplamiento de un momento angular de spin y de uno angular de un electrón d ($l = 2$) lleva a dos posibles valores de j dependiendo de las orientaciones relativas de los momentos angulares de spin y orbital del electrón.

De forma similar, un electrón con momento angular orbital (es decir, un electrón en un orbital con $l > 0$) es de hecho una corriente en circulación y posee un momento magnético producido por este momento orbital. La interacción de los momentos de spin y orbital se llama **acoplamiento spin-órbita.** La fuerza del acoplamiento y su efecto sobre los niveles de energía del átomo, dependen de las orientaciones relativas de los momentos magnéticos de spin y orbital y, por lo tanto, de las orientaciones relativas de los dos momentos angulares (Fig. 13.29).

(a) Momento angular total

Una manera de expresar la dependencia de la interacción spin-órbita con la orientación relativa de los momentos angulares de spin y orbital es diciendo que depende del **momento angular total** del electrón, vector suma de sus momentos angulares de spin y orbital. Así, cuando los momentos angulares de spin y orbital son aproximadamente paralelos, el momento angular total es elevado; cuando los dos momentos angulares son opuestos, el momento angular total es bajo.

El momento angular total de un electrón está descrito por los números cuánticos j y m_j, con $j = l + \frac{1}{2}$ (cuando los dos momentos angulares están en la misma dirección) o $j = l - \frac{1}{2}$ (cuando son opuestos, Fig. 13.30). Los valores diferentes de j que pueden aparecer para un valor dado de l etiquetan los **niveles** de un término. Para $l = 0$, el único valor permitido es $j = \frac{1}{2}$ (el momento angular total es el mismo que el momento angular de spin ya que no hay ninguna otra fuente de momento angular en el átomo). Cuando $l = 1$, j puede valer o bien $\frac{3}{2}$ (los momentos angulares de spin y orbital apuntan en la misma dirección) o $\frac{1}{2}$ (los momentos angulares de spin y orbital apuntan en direcciones opuestas).

Ejemplo 13.4 Identificación de los niveles de una configuración

Identificar los niveles que pueden aparecer en las configuraciones (a) d^1, (b) s^1.

Método En cada caso, identificar el valor de l y luego los valores posibles de j. Para estos sistemas monoelectrónicos, el momento angular total es la suma o diferencia de los momentos angulares orbital y de spin.

Respuesta (a) Para un electrón d, $l = 2$ y hay dos niveles en la configuración, uno con $j = 2 + \frac{1}{2} = \frac{5}{2}$ y el otro con $j = 2 - \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$. (b) Para un electrón s, $l = 0$, por lo que sólo está permitido un nivel y $j = \frac{1}{2}$.

Autoevaluación 13.7 Identificar los niveles de las configuraciones (a) p^1 y (b) f^1.
[(a) $\frac{3}{2}, \frac{1}{2}$; (b) $\frac{7}{2}, \frac{5}{2}$]

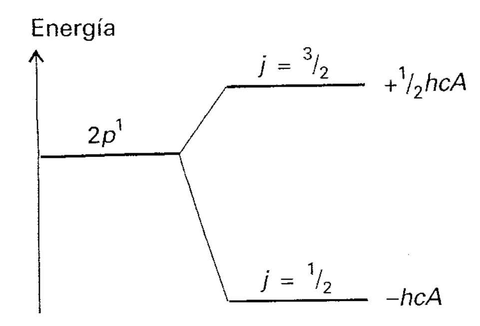
La dependencia de la interacción spin-órbita del valor de j se expresa en función de la **constante de acoplamiento spin-órbita,** A (que se expresa generalmente como un número de ondas). Un cálculo de mecánica cuántica conduce al resultado de que las energías de los niveles con números cuánticos s, l y j vienen dados por

$$E_{l,s,j} = \tfrac{1}{2}hcA\,\{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\} \tag{41}$$

Justificación 13.10

La energía de un momento magnético $\boldsymbol{\mu}$ dentro de un campo magnético $\boldsymbol{B}$ es igual al producto escalar $-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B}$. Si el campo magnético surge del momento angular orbital del electrón, es proporcional a $\boldsymbol{l}$; si el momento magnético $\boldsymbol{\mu}$ es el del spin del electrón, entonces será proporcional a $\boldsymbol{s}$. De todo ello resulta que la energía de interacción es proporcional al producto escalar $\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{l}$:

$$\text{energía de interacción} = -\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B} \propto \boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{l}$$



13.31 Niveles de un término espectral ^2P que surge del acoplamiento spin-órbita. Obsérvese que el nivel de j bajo va por debajo del de j elevado.

A continuación, observamos que el momento angular total es el vector suma de los momentos de spin y orbital: $j = l + s$. La magnitud del vector j se calcula evaluando

$$j \cdot j = (l + s) \cdot (l + s) = l \cdot l + s \cdot s + 2s \cdot l$$

Esto es,

$$s \cdot l = \tfrac{1}{2}\{j^2 - l^2 - s^2\}$$

Éste es un resultado clásico. Para realizar la transición a la mecánica cuántica, trataremos todas las cantidades como operadores y escribiremos

$$\hat{s} \cdot \hat{l} = \tfrac{1}{2}\{\hat{j}^2 - \hat{l}^2 - \hat{s}^2\} \qquad (42)$$

En este punto, evaluamos el valor esperado:

$$\langle j, l, s|\hat{s} \cdot \hat{l}|j, l, s\rangle = \tfrac{1}{2}\langle j, l, s|\hat{j}^2 - \hat{l}^2 - \hat{s}^2|j, l, s\rangle$$
$$= \tfrac{1}{2}\{j(j + 1) - l(l + 1) - s(s + 1)\}\,\hbar^2 \qquad (43)$$

Luego, insertando esta expresión dentro de la fórmula para la energía y escribiendo la constante de proporcionalidad como $hcA/\hbar^2$, obtenemos la Ec. 41. El cálculo de A es mucho más complejo: ver *Lecturas adicionales*.

Ilustración

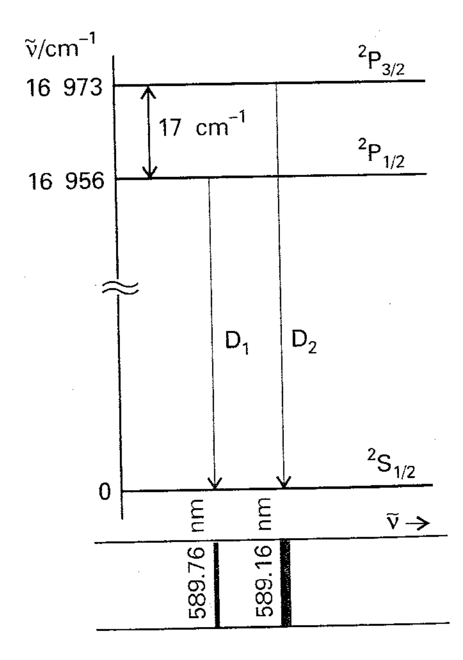
El electrón desapareado en el estado fundamental de un átomo metálico alcalino tiene $l = 0$, de manera que $j = \frac{1}{2}$. Debido a que el momento angular orbital vale cero en este estado, la energía de acoplamiento spin-órbita es cero (como se confirma introduciendo $j = s$ y $l = 0$ en la Ec. 41). Cuando el electrón es excitado a un orbital con $l = 1$, tiene momento angular orbital y puede producir un campo magnético que interacciona con su spin. En esta configuración el electrón puede tener $j = \frac{3}{2}$ o $j = \frac{1}{2}$ con unas energías para estos niveles

$$E_{3/2} = \tfrac{1}{2}hcA\,\{\tfrac{3}{2}\times\tfrac{5}{2} - 1\times 2 - \tfrac{1}{2}\times\tfrac{3}{2}\} = \tfrac{1}{2}hcA$$

$$E_{1/2} = \tfrac{1}{2}hcA\,\{\tfrac{1}{2}\times\tfrac{3}{2} - 1\times 2 - \tfrac{1}{2}\times\tfrac{3}{2}\} = -hcA$$

Las energías correspondientes se muestran en la Figura 13.31. Obsérvese que el "centro de gravedad" de los niveles no varía, debido a que hay cuatro estados de energía $\frac{1}{2}$ hcA y dos de energía $-hcA$.

La fuerza del acoplamiento spin-órbita depende de la carga nuclear. Para entender por qué esto es así, imaginemos que estamos cabalgando en la órbita del electrón viendo un núcleo que orbita alrededor nuestro, al menos aparentemente (parecido a la salida y puesta del sol). El resultado es que nos encontramos en el centro de un anillo de corriente. Cuanto más aumenta la carga nuclear mayor es esta corriente y, por lo tanto, más fuerte es el campo magnético que detectamos. Debido a que el momento magnético de spin del electrón interacciona con este campo magnético orbital, resulta que, al aumentar la carga nuclear, la interacción spin-órbita es más fuerte. El acoplamiento aumenta bruscamente con el número atómico (como Z^4 en un átomo hidrogenoide). Mientras que es bajo en el H (dando lugar a desplazamientos de los niveles de energía no superiores a 0.4 cm^{-1}), en átomos pesados como el Pb es muy elevado [dando desplazamientos del orden de miles de centímetros recíprocos (cm^{-1})].



13.32 Diagrama de formación de las líneas D del sodio. El desdoblamiento de las líneas espectrales (en 17 cm^{-1}) refleja el desdoblamiento de los niveles del término espectral ^2P.

(b) Estructura fina

Se observan dos líneas espectrales cuando el electrón p de un átomo metálico alcalino excitado electrónicamente sufre una transición y cae en un orbital s inferior. Una línea es debida a la transición que empieza con un nivel $j = \frac{3}{2}$ y la otra línea es debida a la transición

que empieza en el nivel $j = \frac{1}{2}$ de la misma configuración. Las dos líneas son un ejemplo de **estructura fina.** Se puede ver claramente la estructura fina en el espectro de emisión del vapor de sodio excitado por una descarga eléctrica (por ejemplo, en un tipo de luz de calle). La línea amarilla a 589 nm (cerca de los 17 000 cm^{-1}) es realmente un doblete compuesto por una línea a 589.76 nm (16 956.2 cm^{-1}) y otra a 589.16 nm (16 973.4 cm^{-1}). Por lo tanto, en el Na, el acoplamiento spin-órbita afecta a las energías en un factor cercano a 17 cm^{-1}.

Ejemplo 13.5 Análisis de un espectro para la constante de acoplamiento spin-órbita

El origen de las líneas D en el espectro del sodio atómico se muestra en la Figura 13.32. Calcular la constante del acoplamiento spin-órbita para la configuración excitada del Na atómico.

Método En la Figura 13.32 vemos que el desdoblamiento de las líneas es igual a la energía de la separación de los niveles $j = \frac{3}{2}$ y $\frac{1}{2}$ de la configuración excitada. Esta separación se puede expresar en términos de A empleando la Ec. 41. Por lo tanto, igualar el desdoblamiento observado a la separación de energía calculada a partir de la Ec. 41 y luego resolver la ecuación para A.

Respuesta Los dos niveles están desdoblados por

$$\Delta\tilde{\nu} = A\tfrac{1}{2}\{\tfrac{3}{2}(\tfrac{3}{2}+1) - \tfrac{1}{2}(\tfrac{1}{2}+1)\} = \tfrac{3}{2}A$$

El valor experimental es 17.2 cm^{-1}; por lo tanto

$$A = \tfrac{2}{3} \times (17.2\ cm^{-1}) = 11.5\ cm^{-1}$$

Comentario El mismo cálculo repetido para otros metales alcalinos da Li: 0.23 cm^{-1}; K: 38.5 cm^{-1}; Rb: 158 cm^{-1}; Cs: 370 cm^{-1}. Nótese que A aumenta con el número atómico (pero más lentamente que Z^4 para estos átomos multielectrónicos).

Autoevaluación 13.8 La configuración ... $4p^6 5d^1$ del rubidio tiene dos niveles a 25 700.56 cm^{-1} y 25 703.52 cm^{-1} por encima del estado fundamental. ¿Cuál es la constante de acoplamiento spin-órbita en este estado excitado?

[1.18 cm^{-1}]

13.9 Términos espectrales y reglas de selección

Hemos usado expresiones del tipo "el nivel $j = \frac{3}{2}$ de la configuración". Un **término espectral**, que se simboliza, por ejemplo, por $^2P_{3/2}$ o $^3D_2$, transmite esta información de una manera mucho más sucinta. El convenio de usar letras minúsculas para designar orbitales y letras mayúsculas para designar estados globales se aplica en toda la espectroscopia, no solamente a los átomos.

Un término espectral da tres tipos de información:

1. La letra (por ejemplo, P o D en los ejemplos) indica el número cuántico del momento orbital total, L.
2. El superíndice de la izquierda en el término espectral (por ejemplo, el 2 en $^2P_{3/2}$) da la multiplicidad del término.
3. El subíndice de la derecha en el término espectral (por ejemplo, el $\frac{3}{2}$ en $^2P_{3/2}$) es el valor del número cuántico del momento angular total, J.

Veremos ahora lo que significa cada una de estas afirmaciones; las contribuciones a la energía que estamos discutiendo están resumidas en la Figura 13.33.

13.33 Resumen de los tipos de interacción que producen las diversas formas de desdoblamiento de los niveles de energía en los átomos. Para átomos ligeros, las interacciones magnéticas son pequeñas, pero para átomos pesados pueden dominar sobre las interacciones electrostáticas (carga-carga).

(a) Momento angular orbital total

Cuando están presentes varios electrones, es necesario juzgar cuándo sus momentos angulares orbitales individuales se suman o cuándo son opuestos. El **número cuántico del momento angular orbital total**, L, nos da la magnitud del momento angular a través del valor $\{L(L+1)\}^{1/2}\hbar$. Tiene $2L+1$ orientaciones distinguidas por el número cuántico M_L, que toma los valores $L, L-1, \ldots, -L$. Las mismas consideraciones se pueden hacer respecto del **número cuántico de spin total**, S, del número cuántico M_S, del **número cuántico del momento angular total**, J, y del número cuántico M_J. El valor de L (un número entero no negativo) se obtiene por acoplamiento de los momentos angulares orbitales totales mediante el uso de la **serie de Clebsch-Gordan**:

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \ldots, |l_1 - l_2| \qquad (44)$$

$l_1 - l_2$ lleva el símbolo del módulo debido a que L no puede ser negativo. El valor máximo, $L = l_1 + l_2$, se obtiene cuando los dos momentos angulares orbitales están en la misma dirección; el valor más bajo, $|l_1 - l_2|$, se obtiene cuando están en direcciones opuestas. Los valores intermedios representan posibles orientaciones relativas intermedias de los dos momentos (Fig. 13.34). Para dos electrones p (para los que $l_1 = l_2 = 1$), $L = 2, 1, 0$. El código para convertir el valor de L en una letra es el mismo que para la designación $s, p, d, f, \ldots$ de los orbitales, pero empleando letras latinas mayúsculas;

L:	0	1	2	3	4	5	6...
	S	P	D	F	G	H	I...

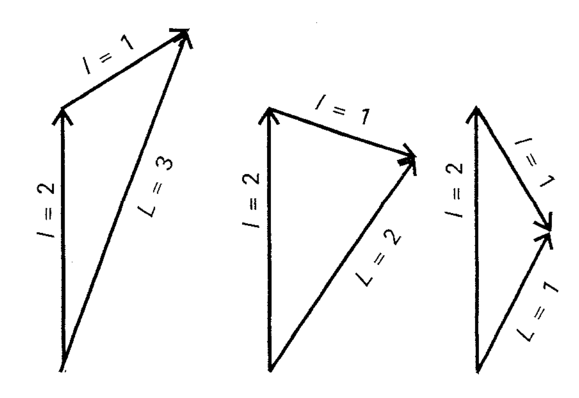
Así, una configuración p^2 puede dar lugar a términos D, P y S. Los términos difieren en la energía debido a las diferentes distribuciones espaciales de los electrones y, por consiguiente, a las diferencias de repulsión entre ellos.

Una capa cerrada tiene un momento angular orbital cero ya que la suma de todos los momentos angulares orbitales individuales suman cero. Por lo tanto, al trabajar con términos espectrales, sólo necesitamos considerar a los electrones de las capas no llenas. En el caso de un electrón individual fuera de una capa cerrada, el valor de L es el mismo que el valor de l; así la configuración [Ne]$3s^1$ sólo tiene un término S.

Ejemplo 13.6 Obtención del momento angular total de una configuración

Hallar los términos que surgen de las configuraciones (a) d^2, (b) p^3.

Método Emplear la serie de Clebsch-Gordan empezando por hallar el valor mínimo de L (para saber dónde termina la serie). Cuando haya más de dos electrones para acoplar, emplear dos series sucesivas: primero acoplar dos electrones y luego acoplar el tercero a cada uno de los estados combinados y, así sucesivamente.



13.34 El momento angular orbital total de un electrón p y de un electrón d correspondiente a $L = 3$, 2 y 1 refleja las orientaciones relativas diferentes de los dos momentos.

Respuesta (a) Valor mínimo: $|l_1 - l_2| = |2 - 2| = 0$. Por lo tanto,

$$L = 2 + 2, 2 + 2 - 1, \ldots, 0 = 4, 3, 2, 1, 0$$

correspondientes a los términos G, F, D, P, S, respectivamente. (b) Primer acoplamiento: valor mínimo: $|1 - 1| = 0$. Por lo tanto,

$$L' = 1 + 1, 1 + 1 - 1, \ldots, 0 = 2, 1, 0$$

Ahora acoplamos l_3 con $L' = 2$, para dar $L = 3, 2, 1$; con $L' = 1$, para dar $L = 2, 1, 0$; y con $L' = 0$, para dar $L = 1$. El resultado global es

$$L = 3, 2, 2, 1, 1, 1, 0$$

dando un término F, dos D, tres P y uno S.

Autoevaluación 13.9 Repetir la pregunta para las configuraciones (a) f^1d^1 y (b) d^3.
[(a) H, G, F, D, P; (b) I, 2H, 3G, 4F, 5D, 3P, S]

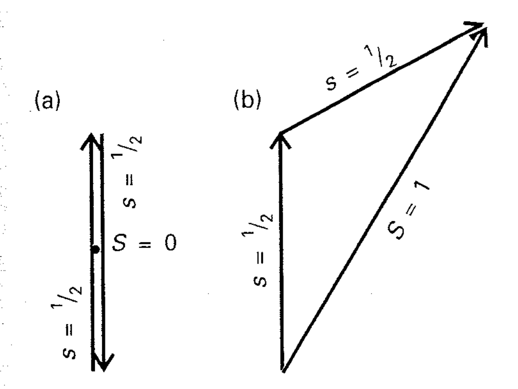
(b) Multiplicidad

Cuando hay que tener en cuenta varios electrones, debemos evaluar el número cuántico del momento angular de spin total, S (un número no negativo entero o semientero).[8] De nuevo, emplearemos la serie de Clebsch-Gordan en la forma

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \ldots, |s_1 - s_2| \qquad (45)$$

para decidir el valor de S, sabiendo que cada electrón tiene $s = \frac{1}{2}$, lo que da $S = 1, 0$ (Fig. 13.35). Si hay tres electrones, el momento angular de spin total se obtiene acoplando el tercer spin a cada uno de los valores de S obtenido para los dos primeros spines, dando el resultado $S = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$ y $S = \frac{1}{2}$.

La **multiplicidad** de un término es el valor de $2S + 1$. Cuando $S = 0$ (como para una capa cerrada) los electrones están todos apareados y no hay spin neto: esta disposición da un término singulete, tal como ^{1}S. Un electrón individual tiene $S = s = \frac{1}{2}$, de manera que una configuración como [Ne]3s^1 puede dar lugar a un término doblete, ^{2}S. Asimismo, la configuración [Ne]3p^1 es un doblete, ^{2}P. Cuando hay dos electrones desapareados $S = 1$, de manera que $2S + 1 = 3$, se genera un término triplete, tal como ^{3}D. Discutimos las energías relativas de los singuletes y de los tripletes en la Sección 13.7 y vimos que sus energías difieren ya que tienen en cuenta los diferentes efectos de la correlación de spin.



13.35 Para dos electrones (que tienen $s = \frac{1}{2}$), sólo están permitidos dos estados de spin total ($S = 0, 1$). El estado con $S = 0$ sólo puede tener un valor de M_S ($M_S = 0$) y es un singulete; el estado con $S = 1$ puede tener cualquiera de los tres valores de M_S (+1, 0, −1) y es un triplete. Las representaciones vectoriales de los estados singulete y triplete se muestran en las Figs. 13.20 y 13.26, respectivamente.

(c) Momento angular total

Como hemos visto, el número cuántico j nos indica la orientación relativa del spin y del momento angular orbital de un electrón individual. El número cuántico del momento angular total, J (un número no negativo entero o semientero), nos indica lo mismo para varios electrones. Si hay un electrón individual fuera de la capa cerrada, $J = j$, con j o bien $l + \frac{1}{2}$ o bien $|l - \frac{1}{2}|$. La configuración [Ne]3s^1 tiene $j = \frac{1}{2}$ (ya que $l = 0$ y $s = \frac{1}{2}$), de manera que ^{2}S tiene un único nivel, al que se denomina por $^2S_{1/2}$. La configuración [Ne]3p^1 tiene $l = 1$; por lo tanto $j = \frac{3}{2}$ y $\frac{1}{2}$; por lo tanto, el término ^{2}P tiene dos niveles, $^2P_{3/2}$ y $^2P_{1/2}$. Estos niveles están situados a diferentes energías debido a la interacción magnética spin-órbita.

Si hay varios electrones fuera de una capa cerrada tenemos que considerar el acoplamiento de todos los spines y de todos los momentos angulares orbitales. Este problema complicado puede simplificarse cuando el acoplamento spin-órbita es débil (para átomos de número atómico bajo), situación en la que podemos usar el esquema de **acoplamiento**

8 Distinguir el número cuántico de spin total, S cursiva, de la etiqueta de término, S latina.

Russell-Saunders. Este esquema está basado en la idea de que, si el acoplamiento spin-órbita es débil, sólo será efectivo cuando todos los momentos orbitales estén operando de forma cooperativa. Imaginamos, por tanto, que todos los momentos angulares orbitales de los electrones se acoplan para dar un L total y que todos los spines se acoplan de forma similar para dar un S total. Llegados a este punto imaginamos los dos tipos de momentos acoplandose a través de una interacción spin-órbita para dar un J total. Los valores permitidos de J vendrán dados por la serie de Clebsch-Gordan

$$J = L + S, L + S - 1, \ldots, |L - S| \tag{46}$$

Por ejemplo, en el caso del término ^3D de la configuración $[Ne]2p^13p^1$, los valores permitidos de J son 3, 2, 1 (debido a que ^3D tiene $L = 2$ y $S = 1$), resultando que el término tiene tres niveles $^3D_3$, $^3D_2$ y $^3D_1$.

Cuando $L > S$, la multiplicidad es igual al número de niveles. Por ejemplo, un término ^2P tiene los dos niveles $^2P_{3/2}$ y $^2P_{1/2}$ y el término ^3D tiene los tres niveles $^3D_3$, $^3D_2$ y $^3D_1$. Sin embargo, esto no sucede cuando $L < S$: por ejemplo, el término ^2S sólo tiene el único nivel $^2S_{1/2}$.

Ejemplo 13.7 Obtención de términos espectrales

Escribir los términos espectrales para el estado fundamental de las configuraciones de (a) Na, (b) F y (c) la configuración excitada $1s^22s^22p^13p^1$ del C.

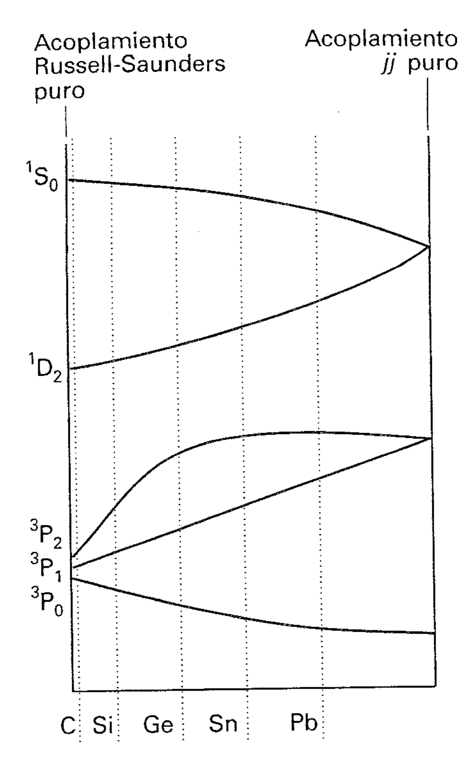
Método Escribir las configuraciones, pero ignorando las capas internas cerradas. Luego acoplar el momento orbital para encontrar L y los spines para encontrar S. Después, acoplar L y S para encontrar J. Finalmente, expresar el término como $^{2S+1}\{L\}_J$, donde $\{L\}$ es la letra apropiada. Para el F, que presenta una configuración de valencia $2p^5$, considerar el vacío (*gap*) individual en la configuración de capas cerradas $2p^6$ como una partícula individual.

Respuesta (a) Para el Na, la configuración es $[Ne]3s^1$ y consideramos el electrón individual 3s. Puesto que $L = l = 0$ y $S = s = \frac{1}{2}$, es posible sólo para $J = j = s = \frac{1}{2}$. Así pues, el término espectral es $^2S_{1/2}$.
(b) Para el F, la configuración es $[He]2s^22p^5$, que podemos tratar como $[Ne]2p^{-1}$ (donde la notación $2p^{-1}$ significa que le falta un electrón 2p). Así, $L = 1$ y $S = s = \frac{1}{2}$. Dos valores de $J = j$ están permitidos: $J = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$. Así pues, los términos espectrales de los dos niveles son $^2P_{3/2}$, $^2P_{1/2}$.
(c) Para el C, la configuración es efectivamente $2p^13p^1$. Es un problema de dos electrones con $l_1 = l_2 = 1$, $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$, resultando que $L = 2, 1, 0$ y $S = 1, 0$. Por tanto, los términos serán ^3D y ^1D, ^3P y ^1P y ^3S y ^1S. Para ^3D, $L = 2$ y $S = 1$; así, $J = 3, 2, 1$ y los niveles serán $^3D_3$, $^3D_2$ y $^3D_1$. Para ^1D, $L = 2$ y $S = 0$, siendo el nivel individual $^1D_2$. El triplete de los niveles ^3P es $^3P_2$, $^3P_1$ y $^3P_0$ y el singulete es $^1P_1$. Para el término ^3S sólo hay un nivel, $^3S_1$ (ya que $J = 1$) y el término singulete es $^1S_0$.

Comentario La razón por la que hemos tratado una configuración excitada del carbono es que en la configuración del estado fundamental, $2p^2$, el principio de Pauli prohíbe algunos términos y decidir cuáles sobreviven (de hecho, ^1D, ^3P, ^1S) es bastante complejo. Es decir, existe una distinción entre "electrones equivalentes", que son electrones que ocupan los mismos orbitales y "electrones no equivalentes", que son electrones que ocupan orbitales diferentes.

Autoevaluación 13.10 Escribir los términos que surgen de las configuraciones (a) $2s^12p^1$, (b) $2p^13d^1$.

[(a) $^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$, $^1P_1$;
(b) $^3F_4$, $^3F_3$, $^3F_2$, $^1F_3$, $^3D_3$, $^3D_2$, $^3D_1$, $^1D_2$
$^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$, $^1P_1$]



13.36 Diagrama de correlación para algunos estados de sistemas de dos electrones. Todos los átomos están situados entre los dos extremos, pero cuanto más pesado es el átomo, más cerca se encuentra del caso de acoplamiento *jj*.

El acoplamiento Russell-Saunders no funciona cuando el acoplamiento spin-órbita es elevado (en átomos pesados). En este caso, los momentos angulares orbital y de spin individuales de los electrones están acoplados en *j* valores individuales; en estas condiciones estos momentos se combinan en uno total grande, *J*. Este esquema se llama **acoplamiento *jj***. Por ejemplo, en una configuración p^2, los valores individuales de *j* son $\frac{3}{2}$ y $\frac{1}{2}$ para cada electrón. Si el momento angular orbital y de spin de cada electrón están fuertemente acoplados, es mejor considerar a cada electrón como una partícula con momento angular $j = \frac{3}{2}$ o $\frac{1}{2}$. Estos momentos totales individuales se acoplan de la siguiente manera:

$$
\begin{array}{ll}
j_1 = \frac{3}{2} \text{ y } j_2 = \frac{3}{2} & J = 3, 2, 1, 0 \\
j_1 = \frac{3}{2} \text{ y } j_2 = \frac{1}{2} & J = 2, 1 \\
j_1 = \frac{1}{2} \text{ y } j_2 = \frac{3}{2} & J = 2, 1 \\
j_1 = \frac{1}{2} \text{ y } j_2 = \frac{1}{2} & J = 1, 0
\end{array}
$$

Para átomos pesados, en los que el acoplamiento *jj* es apropiado, es mejor discutir sus energías empleando estos números cuánticos.

Aunque el acoplamiento *jj* debería emplearse para evaluar las energías de los átomos pesados, los términos espectrales derivados del acoplamiento Russell-Saunders pueden ser empleados incluso como símbolos. Para ver por qué es válido este procedimiento, necesitamos examinar cómo cambian las energías de los estados atómicos cuando el acoplamiento spin-órbita aumenta su fuerza. Tal **diagrama de correlación** se muestra en la Figura 13.36. Se observa que hay una correspondencia entre los esquemas de acoplamiento spin-órbita bajo (acoplamiento Russell-Saunders) y los de acoplamiento spin-órbita elevado (acoplamiento *jj*), de manera que los símbolos obtenidos empleando el esquema de acoplamiento Russell-Saunders se pueden utilizar para etiquetar los estados del esquema de acoplamiento *jj*.

(d) Reglas de selección

Cualquier estado del átomo y cualquier transición espectral se puede especificar usando los términos espectrales. Por ejemplo, las transiciones que dan el doblete amarillo del sodio (que se muestra en la Fig. 13.22) son

$$3p^1\ ^2P_{3/2} \rightarrow 3s^1\ ^2S_{1/2} \qquad 3p^1\ ^2P_{1/2} \rightarrow 3s^1\ ^2S_{1/2}.$$

Por convenio, el término más energético precede al menos energético. Por lo tanto, las absorciones correspondientes se indican como

$$^2P_{3/2} \leftarrow {}^2S_{1/2} \qquad {}^2P_{1/2} \leftarrow {}^2S_{1/2}$$

(Se han omitido las configuraciones.)

Hemos visto que las reglas de selección surgen de la conservación del momento angular durante la transición y del hecho de que el fotón tiene spin 1. Por lo tanto, se pueden expresar en función de los términos espectrales, ya que estos últimos llevan consigo información acerca del momento angular. Un análisis detallado conduce a las siguientes reglas:

$$
\begin{array}{l}
\Delta S = 0 \qquad \Delta L = 0, \pm 1 \qquad \Delta l = \pm 1 \\
\Delta J = 0, \pm 1, \text{ pero } J = 0 \not\leftrightarrow J = 0
\end{array}
\qquad (47)
$$

La regla acerca de ΔS (no hay cambio del spin global) es el resultado del hecho de que la luz no afecta directamente al spin. Las reglas acerca de ΔL y Δl expresan el hecho de que el momento angular de un electrón individual debe cambiar (de manera que $\Delta l = \pm 1$), pero aun así que resulte un cambio global del momento orbital depende del acoplamiento.

Las reglas de selección dadas con anterioridad se aplican cuando el acoplamiento Russell-Saunders es válido (en átomos ligeros). Si insistimos en etiquetar los términos de los átomos pesados con símbolos como ^3D, encontraremos que las reglas de selección van fallando de forma progresiva a medida que el número atómico aumenta, debido a que los

números cuánticos S y L van perdiendo definición a medida que el acoplamiento *jj* se hace más apropiado. Como ya se ha explicado, los términos espectrales Russell-Saunders sólo son una forma conveniente de etiquetar los términos de los átomos pesados: no guardan ninguna relación directa con los momentos angulares reales de los electrones de un átomo pesado. Por esta razón, las transiciones entre estados singulete y triplete (para los que $\Delta S = \pm 1$) están prohibidas para átomos ligeros, pero permitidas para átomos pesados.

13.10 Efecto de campos magnéticos

Los momentos angulares orbital y de spin conducen a la aparición de momentos magnéticos (recordar las pruebas suministradas para el spin del electrón por el experimento de Stern-Gerlach, Sección 12.8). Cabe esperar que la aplicación de un campo magnético es capaz de modificar el espectro de un átomo. Primero estableceremos cómo dependen las energías de un átomo de la fuerza de un campo externo y luego veremos cómo queda afectado el espectro.

(a) Momento magnético de un electrón

El momento angular orbital de un electrón alrededor del eje z (que ahora se toma como la dirección del campo aplicado) es $m_l \hbar$. Puesto que la componente z del momento magnético, μ_z, es proporcional al momento angular alrededor del eje z, podemos escribir

$$\mu_z = \gamma_e m_l \hbar \qquad (48)$$

donde γ_e es una constante llamada **razón giromagnética** del electrón. Si consideramos que el momento magnético surge de la circulación de un electrón de carga $-e$, la teoría electromagnética nos dice que

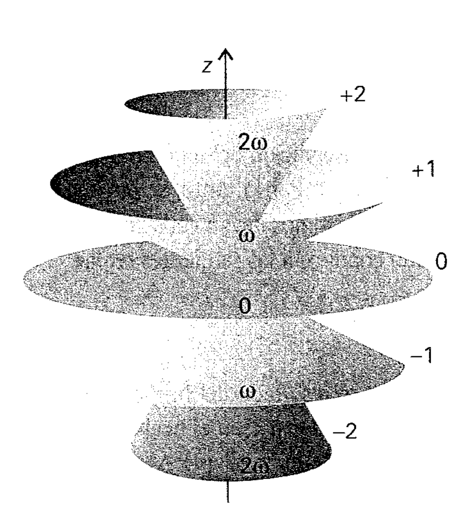
$$\gamma_e = -\frac{e}{2m_e} \qquad [49]$$

El signo negativo (que surge del signo negativo de la carga del electrón) muestra que el momento magnético orbital del electrón es antiparalelo a su momento angular orbital (como se dibujó en la Fig. 13.28). De ahí resulta que los posibles valores de μ_z son

$$\mu_z = -\frac{e}{2m_e} \times m_l \hbar = -\mu_B m_l \qquad (50)$$

donde el **magnetón de Bohr**, μ_B, es

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \qquad (51)$$



13.37 Las diferentes energías de los estados m_l en un campo magnético están representadas por diversas velocidades de precesión de los vectores que representan su momento angular.

Su valor numérico es 9.274×10^{-24} J T^{-1}. El magnetón de Bohr se presenta a menudo como el cuanto fundamental del momento magnético.

La energía de un momento magnético en un campo magnético de magnitud $\mathcal{B}$ en la dirección z es[9]

$$E = -\mu_z \mathcal{B} \qquad (52)$$

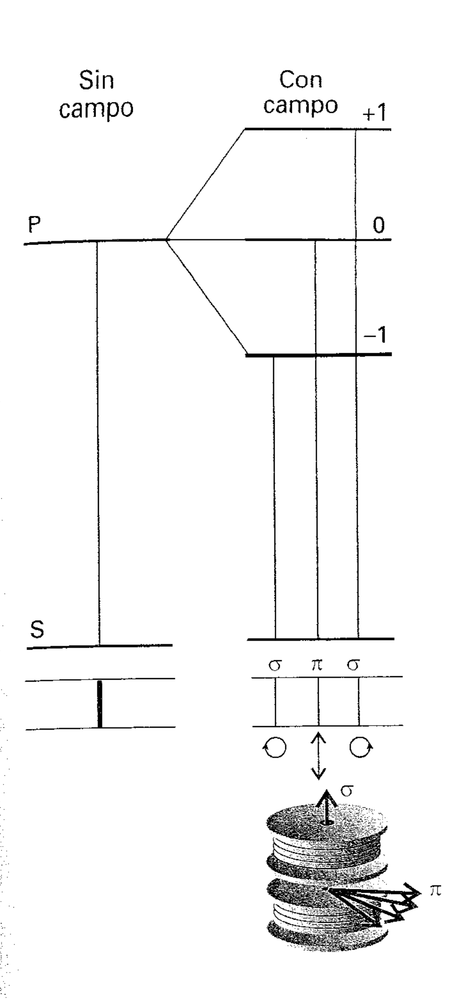
Por lo tanto, en presencia de un campo magnético, un electrón en un estado con número cuántico m_l tiene una contribución adicional a su energía dada por

$$E_{m_l} = \mu_B m_l \mathcal{B} \qquad (53)$$

La misma expresión, pero con m_l reemplazado por M_L, se aplica cuando el momento magnético orbital surge de varios electrones.

Un electrón p tiene $l = 1$ y $m_l = 0, \pm 1$. En ausencia de un campo magnético, estos tres estados son degenerados. En presencia de un campo, la degeneración se pierde: el estado

9 Éste es un resultado de la teoría magnética. Realmente $\mathcal{B}$ es la inducción magnética y se mide en tesla, T; 1 T = 1 kg s^{-2} A^{-1}. La unidad gauss, G, se emplea también ocasionalmente: 1 T = 10^4 G.



13.38 Efecto Zeeman normal. A la izquierda, cuando no hay campo aplicado, se observa una única línea espectral. Cuando se aplica un campo, la línea se desdobla en tres, con diferentes polarizaciones. Las líneas polarizadas circularmente se llaman líneas σ; las plano-polarizadas se llaman líneas π. Qué línea se observa depende de la orientación del observador.

con $m_l = +1$ incrementa su energía en $\mu_B\mathcal{B}$, el estado con $m_l = 0$ no varía y el estado con $m_l = -1$ disminuye su energía en $\mu_B\mathcal{B}$:

$$E_{+1} = +\mu_B\mathcal{B} \qquad E_0 = 0 \qquad E_{-1} = -\mu_B\mathcal{B}$$

Las diferentes energías que surgen de la interacción con un campo externo se representan algunas veces mediante un modelo vectorial dibujando la **precesión** de los vectores, o el barrido alrededor de sus conos, con una velocidad de precesión proporcional a la energía del estado (Fig. 13.37).

El momento magnético de spin de un electrón también es proporcional a su momento angular. Sin embargo, no viene dado por $\gamma_e m_s \hbar$ sino por cerca del doble de dicho valor:

$$\mu_z = g_e\gamma_e m_s\hbar \qquad g_e = 2.002\,319\ldots \tag{54}$$

El factor extra g_e se llama el **factor g** del electrón. El factor 2 (distinto de 2.0023) se deduce de la ecuación de Dirac; el factor adicional 0.0023 surge de las interacciones del electrón con las fluctuaciones electromagnéticas en el vacío que rodea al electrón. La energía de un electrón en un estado m_s en un campo magnético de magnitud $\mathcal{B}$ en la dirección z es

$$E_{m_s} = -g_e\gamma_e m_s\hbar\mathcal{B} = g_e\mu_B m_s\mathcal{B} \tag{55}$$

La misma expresión, pero con M_S en lugar de m_s, se aplica al momento magnético total que aparece a partir del spin de varios electrones.

(b) Efecto Zeeman

El **efecto Zeeman** es la modificación del espectro atómico provocada por la aplicación de un campo magnético fuerte. En particular, el **efecto Zeeman normal** da lugar a la aparición de tres líneas en el espectro cuando, en ausencia del campo, sólo hay una (Fig. 13.38). De hecho, el desdoblamiento es muy pequeño: se necesita un campo de 2 T (20 kG) para producir un desdoblamiento de alrededor de 1 cm^{-1}, que podría compararse con números de ondas de transiciones ópticas típicas de 20 000 cm^{-1} y más.

Mucho más común que el efecto Zeeman normal es el **efecto Zeeman anómalo**, en el que la línea original se desdobla en más de tres componentes. El origen de esta complejidad radica en el momento magnético anómalo del spin electrónico, que da un patrón de desdoblamiento mucho más complicado.

Ideas clave

- ☐ estructura electrónica
- ☐ átomo hidrogenoide
- ☐ átomo multielectrónico
- ☐ espectroscopia
- ☐ espectro

Estructura y espectros de átomos hidrogenoides

- ☐ serie de Balmer
- ☐ serie de Lyman
- ☐ serie de Paschen
- ☐ constante de Rydberg
- ☐ principio de combinación de Ritz
- ☐ condición de frecuencia de Bohr (4)

13.1 Estructura de átomos hidrogenoides

- ☐ masa reducida (7)
- ☐ ecuación de ondas radial (11)
- ☐ radio de Bohr (15)
- ☐ polinomio asociado de Laguerre (16)

13.2 Orbitales atómicos y sus energías

- ☐ orbital atómico
- ☐ número cuántico principal
- ☐ estados ligados
- ☐ estados no ligados
- ☐ estados del continuo
- ☐ estado fundamental
- ☐ capa
- ☐ subcapa
- ☐ superficie de contorno
- ☐ función de distribución radial
- ☐ radio más probable
- ☐ plano nodal

13.3 Transiciones espectroscópicas y reglas de selección

- ☐ transición
- ☐ transición permitida
- ☐ transición prohibida
- ☐ regla de selección (27)
- ☐ momento dipolar de la transición (28)
- ☐ diagrama grotriano

Estructura de átomos multielectrónicos

13.4 La aproximación orbital

- ☐ aproximación orbital
- ☐ configuración
- ☐ principio de exclusión de Pauli
- ☐ principio de Pauli
- ☐ capa completa
- ☐ capa cerrada
- ☐ carga nuclear efectiva

- [ ] carga nuclear apantallada
- [ ] constante de apantallamiento (33)
- [ ] penetración
- [ ] electrones de valencia
- [ ] principio de llenado progresivo (principio de *Aufbau*)
- [ ] regla de Hund
- [ ] correlación de spin
- [ ] primera energía de ionización
- [ ] segunda energía de ionización
- [ ] entalpía de ionización estándar (34)
- [ ] afinidad electrónica
- [ ] entalpía de ganancia electrónica estándar (35)

13.5 Orbitales de campo autoconsistente

- [ ] campo autoconsistente de Hartree-Fock (SCF)
- [ ] autoconsistente

Espectros de átomos complejos

13.6 Defectos cuánticos y límites de ionización

- [ ] defecto cuántico
- [ ] estado de Rydberg

13.7 Estados singulete y triplete

- [ ] singulete
- [ ] triplete

13.8 Acoplamiento spin-órbita

- [ ] acoplamiento spin-órbita
- [ ] momento angular total
- [ ] nivel
- [ ] constante de acoplamiento spin-órbita
- [ ] estructura fina

13.9 Términos espectrales y reglas de selección

- [ ] término espectral
- [ ] número cuántico del momento angular orbital total
- [ ] número cuántico de spin total
- [ ] número cuántico del momento angular total
- [ ] serie de Clebsch-Gordan (44)
- [ ] multiplicidad
- [ ] acoplamiento Russell-Saunders
- [ ] acoplamiento *jj*
- [ ] diagrama de correlación

13.10 Efecto de campos magnéticos

- [ ] razón giromagnética (49)
- [ ] magnetón de Bohr (51)
- [ ] precesión
- [ ] factor g (54)
- [ ] efecto Zeeman
- [ ] efecto Zeeman normal
- [ ] efecto Zeeman anómalo

Lecturas adicionales

Artículos de interés general

R.D. Allendoerfer, Teaching the shapes of the hydrogenlike and hybrid atomic orbitals. *J. Chem. Educ.* **67**, 37 (1990).

G.L. Breneman, Order out of chaos: shapes of hydrogen orbitals. *J. Chem. Educ.* **65**, 31 (1988).

J. Mason, Periodic contractions among the elements: or, on being the right size. *J. Chem. Educ.* **65**, 17 (1988).

N. Agmon, Ionization potentials for isoelectronic series. *J. Chem. Educ.* **65**, 42 (1988).

E.M.R. Kiremire, A numerical algorithm technique for deriving Russell-Saunders (R-S) terms. *J. Chem. Educ.* **64**, 951 (1987).

L. Guofan y M.L. Elizey Jr, Finding the terms of configurations of equivalent electrons by partitioning total spins. *J. Chem. Educ.* **64**, 771 (1987).

E.R. Scerri, Transition metal configurations and limitations of the orbital approximation. *J. Chem. Educ.* **66**, 481 (1989).

R.T. Myers, The periodicity of electron affinity. *J. Chem. Educ.* **67**, 307 (1990).

N. Shenkuan, The physicial basis of Hund's rule: orbital contraction effects. *J. Chem. Educ.* **69**, 800 (1992).

K.D. Sen, M. Slamet y V. Sahni, Atomic shell structure in Hartree-Fock theory. *Chem. Phys. Letts.* **205**, 313 (1993).

N.C. Pyper y M. Berry, Ionization energies revisited. *Educ. in Chem.* **27**, 135 (1990).

P.G. Nelson, Relative energies of 3*d* and 4*s* orbitals. *Educ. in Chem.* **29**, 84 (1992).

K.D. Sen, Electronegativity. En *Structure and bonding*, vol. 6. Springer, New York (1987).

T.L. Meek, Electronegativities of the noble gases. *J. Chem. Educ.* **72**, 17 (1995).

N.E. Robertson, S.O. Boggioni y F.E. Henriquez, A simple mathematical approach to experimental ionization energies of atoms: a new method for estimating the extent of shielding. *J. Chem. Educ.* **71**, 101 (1994).

L. Lessinger, Birge-Sponer extrapolation, and the electronic absorption spectrum of I_2. *J. Chem. Educ.* **71**, 388 (1994).

J.C. Wheeler, Electron affinities of the alkaline earth metals and the sign convention for electron affinity. *J. Chem. Educ.* **74**, 123 (1997).

D.F. Fitts, Ladder operator treatment of the radial equation for the hydrogenlike atom. *J. Chem. Educ.* **72**, 1066 (1995).

H. Kleindienst, A. Lüchow y R. Benois, Pauli principle and permutation symmetry. *J. Chem. Educ.* **72**, 1019 (1995).

C.W. Haigh, The theory of atomic spectroscopy: *jj* coupling, intermediate coupling, and configuration interaction. *J. Chem. Educ.* **72**, 206 (1995).

J.C.A. Boeyens, Understanding electron spin. *J. Chem. Educ.* **72**, 412 (1995).

M. Melrose y E.R. Scerri, Why the 4*s* orbital is occupied before the 3*d*. *J. Chem. Educ.* **74**, 498 (1996).

L.G. Vanquickenborne, K. Pierloot y D. Devoghel, Transition metals and the *Aufbau* principle. *J. Chem. Educ.* **71**, 469 (1994).

S.J. Gauerke y M.L. Campbell, A simple, systematic method for determining *J* levels for *jj* coupling. *J. Chem. Educ.* **71**, 457 (1994).

K. Bonin y W. Happer, Atomic spectroscopy. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **2**, 245. VCH, New York (1991).

B. Bederson, Atoms. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **2**, 285. VCH, New York (1991).

J.C. Morrison, A.W. Weiss, K. Kirby y D. Cooper, Electronic structure of atoms and molecules. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **6**, 45. VCH, New York (1993).

Textos y fuentes de datos e información

P.W. Atkins, *Quanta: a handbook of concepts.* Oxford University Press (1991).

P.W. Atkins y R.S. Friedman, *Molecular quantum mechanics.* Oxford University Press (1997).

T.P. Softley, *Atomic spectra*, Oxford Chemistry Primers. Oxford University Press (1994).

P.R. Scott y W.G. Richards, *Energy levels in atoms and molecules*, Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press (1994).

P.A. Cox, *Introduction to quantum theory and atomic structure*, Oxford Chemistry Primers. Oxford University Press (1996).

C.F. Fischer, *The Hartree-Fock method for atoms.* Wiley, New York (1977).

E.U. Condon y H. Odabaşi, *Atomic structure.* Cambridge University Press (1980).

S. Bashkin y J.O. Stonor, Jr, *Atomic energy levels and Grotrian diagrams.* North-Holland, Amsterdam (1975-1982).

Ejercicios

13.1 (a) Cuando la radiación ultravioleta de una lámpara de helio de longitud de onda 58.4 nm se dirige hacia una muestra de kriptón, se emiten electrones con una velocidad de 1.59×10^6 m s^{-1}. Calcular la energía de ionización del kriptón.

13.1 (b) Cuando la radiación ultravioleta de una lámpara de helio de longitud de onda 58.4 nm se dirige hacia una muestra de xenón, se emiten electrones con una velocidad de 1.79×10^6 m s^{-1}. Calcular la energía de ionización del xenón.

13.2 (a) Considerar la función de onda radial 2*s*. Demostrar que tiene dos extremos en su amplitud y localizarlos.

13.2 (b) Considerar la función de onda radial 3*s*. Demostrar que tiene tres extremos en su amplitud y localizarlos.

13.3 (a) Localizar los nodos radiales en un orbital 3*s* del átomo de H.

13.3 (b) Localizar los nodos radiales en un orbital 3*p* del átomo de H.

13.4 (a) La función de onda del estado fundamental de un átomo de hidrógeno es $N\,e^{-r/a_0}$. Determinar la constante de normalización *N*.

13.4 (b) La función de onda para el orbital 2*s* de un átomo de hidrógeno es $N(2 - r/a_0)\,e^{-r/a_0}$. Determinar la constante de normalización *N*.

13.5 (a) Calcular las energías cinética y potencial medias de un electrón en el estado fundamental de un átomo de hidrógeno.

13.5 (b) Calcular las energías cinética y potencial medias de un electrón 2*s* de un átomo hidrogenoide de número atómico *Z*.

13.6 (a) Escribir la expresión para la función de distribución radial de un electrón 2*s* en un átomo hidrogenoide y determinar el radio en el que es más probable encontrar al electrón.

13.6 (b) Escribir la expresión para la función de distribución radial de un electrón 3*s* en un átomo hidrogenoide y determinar el radio en el que es más probable encontrar al electrón.

13.7 (a) ¿Cuál es el momento angular orbital de un electrón en los orbitales (a) 1*s*, (b) 3*s*, (c) 3*d*? Dar el número de nodos angulares y radiales en cada caso.

13.7 (b) ¿Cuál es el momento angular orbital de un electrón en los orbitales (a) 4*d*, (b) 2*p*, (c) 3*p*? Dar el número de nodos angulares y radiales en cada caso.

13.8 (a) Calcular los valores permitidos de *j* para (a) un electrón *d*, (b) un electrón *f*.

13.8 (b) Calcular los valores permitidos de *j* para (a) un electrón *p*, (b) un electrón *h*.

13.9 (a) Un electrón en dos estados diferentes de un átomo tiene $j = \frac{3}{2}$ y $\frac{1}{2}$. ¿Cuál es el número cuántico del momento angular orbital en cada caso?

13.9 (b) ¿Cuáles son los números cuánticos del momento angular total permitidos de un sistema compuesto en el que $j_1 = 5$ y $j_2 = 3$?

13.10 (a) Establecer la degeneración orbital de los niveles en el átomo de hidrógeno que tienen energía (a) $-hc\mathcal{R}_H$; (b) $-\frac{1}{9}hc\mathcal{R}_H$; (c) $-\frac{1}{25}hc\mathcal{R}_H$.

13.10 (b) Establecer la degeneración orbital de los niveles en un átomo hidrogenoide (*Z* entre paréntesis) que tienen energía (a) $-4hc\mathcal{R}_{\text{átomo}}$ (2); (b) $-\frac{1}{4}hc\mathcal{R}_{\text{átomo}}$ (4); (c) $-hc\mathcal{R}_{\text{átomo}}$ (5).

13.11 (a) ¿Qué información suministra el término espectral $^1D_2$ acerca del momento angular de un átomo?

13.11 (b) ¿Qué información suministra el término espectral $^3F_4$ acerca del momento angular de un átomo?

13.12 (a) ¿A qué radio es la probabilidad de encontrar un electrón en un punto del átomo H el 50 % de su valor máximo?

13.12 (b) En el átomo de hidrógeno, ¿a qué radio tiene la función de distribución radial del estado fundamental (a) el 50 %, (b) el 75 % de su valor máximo?

13.13 (a) ¿Cuáles de las siguientes transiciones están permitidas en el espectro de emisión electrónico normal de un átomo: (a) $2s \to 1s$, (b) $2p \to 1s$, (c) $3d \to 2p$?

13.13 (b) ¿Cuáles de las siguientes transiciones están permitidas en el espectro de emisión electrónico normal de un átomo: (a) $5d \rightarrow 2s$, (b) $5p \rightarrow 3s$, (c) $5p \rightarrow 3f$?

13.14 (a) ¿Cuántos electrones pueden ocupar las siguientes subcapas: (a) $1s$, (b) $3p$, (c) $3d$ y (d) $6g$?

13.14 (b) ¿Cuántos electrones pueden ocupar las siguientes subcapas: (a) $2s$, (b) $4d$, (c) $6f$ y (d) $6h$?

13.15 (a) (a) Escribir la configuración electrónica del ion Ni^{2+}. (b) ¿Cuáles son los posibles valores de los números cuánticos de spin total S y M_S para este ion?

13.15 (b) (a) Escribir la configuración electrónica del ion V^{2+}. (b) ¿Cuáles son los posibles valores de los números cuánticos de spin total S y M_S para este ion?

13.16 (a) Suponer que un átomo tiene (a) 2, (b) 3 electrones en orbitales diferentes. ¿Cuáles son los posibles valores del número cuántico de spin total S? ¿Cuál es la multiciplidad en cada caso?

13.16 (b) Suponer que un átomo tiene (a) 4, (b) 5 electrones en orbitales diferentes. ¿Cuáles son los posibles valores del número cuántico de spin total S? ¿Cuál es la multiciplidad en cada caso?

13.17 (a) ¿Qué términos espectrales atómicos son posibles para la configuración electrónica ns^1nd^1? ¿Qué término espectral tiene más posibilidades de estar situado en el nivel de energía más baja?

13.17 (b) ¿Qué términos espectrales atómicos son posibles para la configuración electrónica np^1nd^1? ¿Qué término espectral tiene más posibilidades de estar situado en el nivel de energía más baja?

13.18 (a) ¿Qué valores de J pueden aparecer en los términos (a) ^1S, (b) ^2P, (c) ^3P? ¿Cuántos estados (distinguibles por el número cuántico M_J) pertenecen a cada nivel?

13.18 (b) ¿Qué valores de J pueden aparecer en los términos (a) ^3D, (b) ^4D, (c) ^2G? ¿Cuántos estados (distinguibles por el número cuántico M_J) pertenecen a cada nivel?

13.19 (a) Dar los términos espectrales posibles para el (a) Li: $[He]2s^1$, (b) Na: $[Ne]3p^1$.

13.19 (b) Dar los términos espectrales posibles para el (a) Sc: $[Ar]3d^14s^2$, (b) Br: $[Ar]3d^{10}4s^24p^5$.

13.20 (a) Calcular la inducción magnética, $\mathcal{B}$, requerida para producir un desdoblamiento de 1.0 cm^{-1} entre los estados de un término ^1P.

13.20 (b) Calcular la inducción magnética, $\mathcal{B}$, requerida para producir un desdoblamiento de 0.784 cm^{-1} entre los estados de un término ^1D.

Problemas

Problemas numéricos

13.1 La serie de Humphreys es otro grupo de líneas en el espectro del átomo de hidrógeno. Empieza a 12 368 nm y ha sido trazada hasta 3281.4 nm. ¿Cuáles son las transiciones implicadas? ¿Cuáles son las longitudes de onda de las transiciones intermedias?

13.2 Una serie de líneas en el espectro del átomo de hidrógeno está situada a 656.46 nm, 486.27 nm, 434.17 nm y 410.29 nm. ¿Cuál es la longitud de onda de la próxima línea en la serie? ¿Cuál es la energía de ionización del átomo cuando se halla en el estado más bajo de las transiciones?

13.3 El ion Li^{2+} es hidrogenoide y tiene una serie de Lyman a 740 747 cm^{-1}, 877 924 cm^{-1}, 925 933 cm^{-1} y superiores. Mostrar que los niveles de energía son de la forma $-hc\mathcal{R}_{Li^{2+}}/n^2$ y encontrar el valor de $\mathcal{R}_{Li^{2+}}$ para este ion. Continuar la serie y predecir los números de ondas de las dos transiciones de longitud de onda más larga de la serie de Balmer del ion y hallar la energía de ionización del ion.

13.4 Una serie de líneas en el espectro de átomos neutros de Li que surgen de las combinaciones de $1s^22p^1\ ^2P$ con $1s^2nd^1\ ^2D$ aparecen a 610.36 nm, 460.29 nm y 413.23 nm. Los orbitales d son hidrogenoides. Se sabe que el término ^2P está situado 670.78 nm por encima del estado fundamental, que es $1s^22s^1\ ^2S$. Calcular la energía de ionización del estado fundamental del átomo.

13.5 La emisión característica de los átomos de K cuando se calientan es púrpura y está situada a 770 nm. En un análisis más preciso se observa que la línea está formada por dos componentes muy próximas, una a 766.70 nm y la otra a 770.11 nm. ¿Qué información se puede deducir a partir de esta observación?

13.6 Calcular la masa del deuterio sabiendo que la primera línea en la serie de Lyman del H está situada a 82 259.098 cm^{-1} mientras que la del D está situada a 82 281.476 cm^{-1}. Calcular la relación de energías de ionización del H y del D.

13.7 El positronio está formado por un electrón y un positrón (misma masa, carga opuesta) orbitando alrededor de un centro de masas común. Por lo tanto, a grandes rasgos el espectro esperado será muy parecido al del hidrógeno, y las diferencias estarán provocadas en su mayor parte por la diferencia de masas. Predecir los números de onda de las tres primeras líneas de la serie de Balmer del positronio. ¿Cuál será la energía de enlace del estado fundamental del positronio?

13.8 En 1976 se creyó erróneamente que se había descubierto el primero de los elementos "superpesados" en una muestra de mica. Se creyó que su número atómico tenía que ser 126. ¿Cuál es la distancia más probable de los electrones más internos al núcleo de un átomo de este elemento? (En tales elementos, los efectos relativistas son muy importantes, pero aquí se ignorarán.)

Problemas teóricos

13.9 ¿En promedio, se halla el electrón más lejos del núcleo cuando está en un orbital $2s$ que en un orbital $2p$?

13.10 ¿Cuál es la posición (no radio) más probable a la que se encontrará un electrón $2p$ en un átomo de hidrógeno?

13.11 Mostrar, por integración explícita, que (a) los orbitales hidrogenoides $1s$ y $2s$, (b) los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ son mutuamente ortogonales.

13.12 Determinar si los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ son funciones propias de l_z. Si no lo son, ¿existirá una combinación lineal que sea función propia de l_z?

13.13 Mostrar que l_z y l^2 conmutan con el hamiltoniano para el átomo de hidrógeno. ¿Cuál es el significado de este resultado?

13.14 El "tamaño" de un átomo se considera medido, algunas veces, por el radio de la esfera que contiene el 90 % de la densidad de carga de los electrones en el orbital ocupado más externo. Calcular el "tamaño" de un átomo de hidrógeno en su estado fundamental según dicha definición.

13.15 Una de las más famosas teorías obsoletas del átomo de hidrógeno fue propuesta por Bohr. Fue reemplazada por la mecánica cuántica, pero, por una coincidencia remarcable (no la única concerniente al potencial de Coulomb), las energías que predice concuerdan exactamente con las obtenidas a partir de la ecuación de Schrödinger. En el átomo de Bohr, un electrón se mueve en círculo alrededor del núcleo. La fuerza coulómbica de atracción ($Ze^2/4\pi\varepsilon_0 r^2$) está equilibrada por el efecto centrífugo del movimiento orbital. Bohr propuso que el momento angular estaba limitado a valores enteros de $\hbar$. Cuando las dos fuerzas están equilibradas, el átomo permanece en un estado estacionario hasta que realiza una transición espectral. Calcular las energías de un átomo hidrogenoide empleando el modelo de Bohr.

13.16 El modelo de Bohr de un átomo está especificado en el Problema 13.15. ¿Qué características predichas en el modelo son insostenibles según la mecánica cuántica? ¿Existe una distinción experimental entre los modelos de Bohr y de la mecánica cuántica del estado fundamental?

13.17 Las unidades atómicas de longitud y energía deben basarse en las propiedades de un átomo particular. La elección habitual es la de un átomo de hidrógeno, utilizando como unidad de longitud el radio de Bohr, a_0, y como unidad de energía la del orbital 1*s*. Si se usara el átomo de positronio (e^+, e^-) en lugar del de hidrógeno, con análogas definiciones para las unidades de longitud y energía, ¿cuáles serían las relaciones entre estos dos conjuntos de unidades atómicas?

Problemas adicionales proporcionados por Carmen Giunta y Charles Trapp

13.18 Los diámetros de los átomos pueden ser estimados a partir de sus densidades en estado condensado. Calcular el diámetro de los átomos de hidrógeno y de uranio de esta forma a partir de la información de la *Sección de datos*. Se encuentra que todos los átomos tienen aproximadamente el mismo tamaño, con $r \approx 0.3 \pm 0.1$ nm. ¿Por qué? En una representación de radios atómicos con respecto al número atómico se evidencia alguna periodicidad, pero no con la extensión vista en una representación de las primeras energías de ionización con respecto al número atómico. Explicar dicha observación.

13.19 En el modelo de Bohr del átomo de hidrógeno, el electrón orbita alrededor del núcleo a una distancia de 52.9 pm. Calcular la velocidad del electrón en la primera órbita de Bohr. Considerando al electrón y al protón como cargas clásicas, calcular la fuerza del campo eléctrico en el electrón y la fuerza del campo magnético en el protón. Comparar con las fuerzas de los campos de los que se dispone normalmente en el laboratorio.

13.20 Emplear la ecuación de ondas radial para el átomo de hidrógeno con objeto de demostrar que las energías de los orbitales 2*s* y 2*p* son idénticas.

13.21 Las relaciones adimensionales que aparecen en las ciencias físicas se consideran fundamentales. Estas relaciones tienden a agruparse alrededor de $(10^{20})^n$, con $n = 0, 1, 2, 3$ y 4. Una de estas relaciones del grupo con $n = 0$ es la razón entre las masas de dos partículas fundamentales, el protón y el electrón. Los científicos están desconcertados porque dicha razón debería estar próxima a 2000. El valor preciso de la razón se puede determinar comparando las líneas espectrales atómicas en el H y en el He^+. (a) Deducir las siguientes relaciones para la primera línea en cualquiera de las series (Lyman, Balmer, etc.) para el H y el He^+:

$$\gamma = \frac{\frac{1}{4}\tilde{\nu}_{He} - \tilde{\nu}_H}{\tilde{\nu}_H} = \frac{\mu_{He} - \mu_H}{\mu_H}$$

donde μ es la masa reducida. (b) Calcular m_H/m_e a partir de los siguientes datos.

	$\lambda(n_2 \rightarrow n_1)$/nm	$\mathcal{R}_J$/cm^{-1}
H	121.5664	109 677.7
He^+	30.3779	109 772.4

Primero realizar los cálculos a partir de los datos de longitudes de onda; luego demostrar la fórmula de la relación de masas en términos de las constantes de Rydberg, $\mathcal{R}_J$, de la especie J.

13.22 Se dice que los átomos altamente excitados se hallan en un "estado de Rydberg elevado" y tienen electrones con números cuánticos principales elevados. Dichos "átomos de Rydberg" tienen varias propiedades inusuales y en los últimos años han sido centro de atención en, por ejemplo, astrofísica y radioastronomía. Deducir la relación para la separación de los niveles de energía en átomos de hidrógeno con *n* elevado. Calcular dicha separación para $n = 100$; calcular también el radio medio, la sección eficaz geométrica y la energía de ionización. ¿Una colisión térmica con otro átomo de hidrógeno podría ionizar este átomo de Rydberg? ¿Qué velocidad mínima se requeriría a este segundo átomo? ¿Un átomo de hidrógeno de tamaño normal podría pasar a través de un átomo de Rydberg sin perturbarlo? ¿Cuál podría ser la función de onda radial para un orbital 100*s* ?

13.23 W.P. Wijesundera, S.H. Vosko y F.A. Parpia [*Phys. Rev.* A **51**, 278 (1995)] han intentado determinar la configuración electrónica del estado fundamental del lawrencio, el elemento 103. Las dos configuraciones que han propuesto son $[Rn]5f^{14}7s^2 7p^1$ y $[Rn]5f^{14}6d^1 7s^2$. Escribir los términos espectrales para cada una de dichas configuraciones e identificar el nivel de menor energía en cada configuración. ¿Qué nivel sería el de menor energía según una estimación simple del acoplamiento spin-órbita?

13.24 Los desdoblamientos Stern-Gerlach de los haces atómicos son pequeños y requieren para su observación gradientes de campo magnético elevados o imanes grandes. Para un haz de átomos con momento angular orbital cero, tal como el H o la Ag, la desviación viene dada por $x = \pm(\mu_B L^2/4E_C \mathrm{d}\mathcal{B}/\mathrm{d}z)$, donde *L* es la longitud del imán, E_C es la energía cinética media de los átomos del haz y $\mathrm{d}\mathcal{B}/\mathrm{d}z$ es el gradiente del campo magnético. (a) Emplear la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann para mostrar que la energía cinética de traslación de los átomos que, formando un haz, salen de un horno por un orificio del tamaño de una aguja a temperatura *T*, es $2kT$. (b) Calcular el gradiente del campo magnético necesario para producir un desdoblamiento de 1.00 mm en un haz de átomos de Ag de un horno a 1000 K con un imán de 50 cm de longitud.

14 Estructura molecular

Aproximación de Born-Oppenheimer

Teoría del enlace-valencia

14.1 La molécula de hidrógeno

14.2 Moléculas diatómicas homonucleares

14.3 Moléculas poliatómicas

Teoría del orbital molecular

14.4 El ion-molécula de hidrógeno

14.5 La estructura de las moléculas diatómicas

14.6 Más acerca de la notación

14.7 Moléculas diatómicas heteronucleares

Orbitales moleculares para sistemas poliatómicos

14.8 Diagramas de Walsh

14.9 La aproximación Hückel

14.10 Teoría de bandas de los sólidos

Ideas clave

Lecturas adicionales

Ejercicios

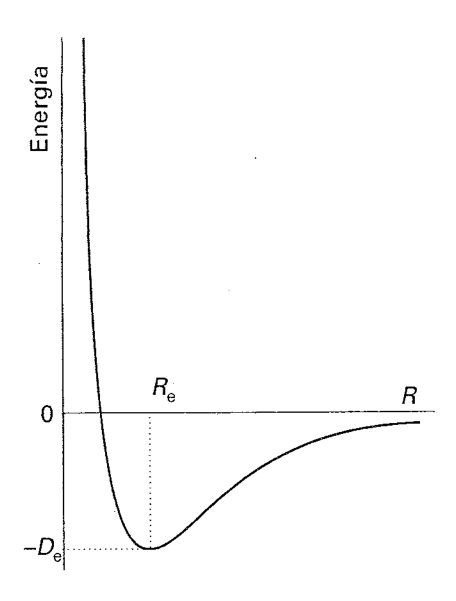
Problemas

La aplicación de los conceptos desarrollados en el Capítulo 13, en particular el de los orbitales, se puede generalizar a la descripción de las estructuras electrónicas de las moléculas. Existen dos teorías fundamentales de la mecánica cuántica sobre la estructura electrónica molecular. En la teoría del enlace-valencia el punto de partida es el concepto de par de electrones compartidos. Veremos cómo escribir la función de onda de dicho par y cómo se puede generalizar para tener en cuenta las estructuras de una amplia variedad de moléculas. La teoría introduce los conceptos de enlaces σ y π, promoción e hibridación, ampliamente utilizados por los químicos. En la teoría del orbital molecular (la parte principal del capítulo), el concepto de orbital atómico se amplía al de orbital molecular, que es una función de onda que se extiende por todos los átomos de la molécula. Esta teoría se puede generalizar para describir las propiedades electrónicas de los sólidos y sirve para justificar la conducción eléctrica y el comportamiento de los semiconductores.

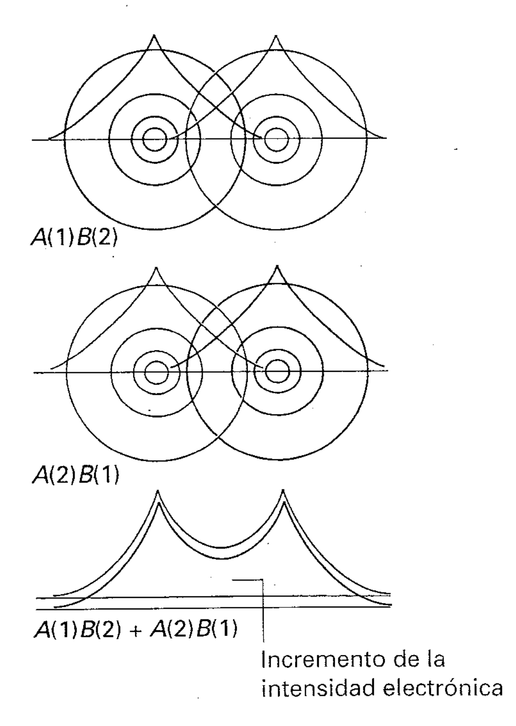
La aproximación de Born-Oppenheimer

De entrada, todas las teorías de estructura molecular introducen la misma simplificación ya que, aunque es posible obtener una solución exacta de la ecuación de Schrödinger para un átomo de hidrógeno, no se puede resolver exactamente la ecuación para ninguna otra molécula, al estar formada la molécula más simple por tres partículas (dos núcleos y un electrón). En estas condiciones se adopta la **aproximación de Born-Oppenheimer**, en la que se supone que, al ser mucho más pesados que los electrones, los núcleos se mueven relativamente más despacio, lo que permite considerar que son estacionarios y que los electrones se mueven a su alrededor. Así, podemos suponer que los núcleos están fijos con una separación arbitraria R y resolver la ecuación de Schrödinger solamente para la función de onda de los electrones.

Para moléculas en su estado fundamental la aproximación es bastante buena. Los cálculos sugieren que los núcleos en H_2 se mueven sólo alrededor de 1 pm mientras que los electrones se desplazan 1000 pm, por lo que el error que se comete al asumir que los núcleos están estacionarios es pequeño. Para ciertos estados excitados de moléculas poliatómicas y



14.1 Curva de energía potencial molecular. La longitud del enlace de equilibrio corresponde a la energía del mínimo.



14.2 Es muy difícil representar las funciones de enlace-valencia debido a que se refieren a los dos electrones simultáneamente. Sin embargo, esta ilustración es un intento. El orbital atómico para el electrón 1 está representado por los contornos negros y el del electrón 2 está representado con los contornos verdes. La ilustración superior representa $A(1)B(2)$ y la del medio representa la contribución $A(2)B(1)$. Cuando las dos contribuciones se superponen, hay una interferencia entre las contribuciones negras y las verdes, dando lugar a un incremento de la densidad (de los dos electrones) en la región internuclear.

estados fundamentales de cationes no es válida la aproximación; ambos tipos de especies son importantes en el estudio de la espectroscopia fotoelectrónica (Sección 17.8) y la espectrometría de masas.

La aproximación de Born-Oppenheimer nos permite seleccionar una separación internuclear y (en principio) resolver la ecuación de Schrödinger para los electrones a dicha separación nuclear. Para completar el estudio, el cálculo se repite con diferentes separaciones. De esta manera podemos explorar la variación de la energía de la molécula con la longitud de enlace (y en moléculas más complejas, también con los ángulos) y obtener la **curva de energía potencial molecular** (Fig. 14.1).[1] Se llama energía *potencial* debido a que la energía cinética de los núcleos es cero. Una vez se ha calculado la curva o se ha determinado experimentalmente (usando las técnicas espectroscópicas descritas en los Capítulos 16 y 17), podemos identificar la longitud de enlace de equilibrio (la separación internuclear en el mínimo de la curva) y la **energía de disociación del enlace**, D_0, muy próxima al valor del mínimo situado por debajo de la energía de los átomos infinitamente separados.[2]

Teoría del enlace-valencia

La **teoría del enlace-valencia** (teoría VB, del inglés *valence-bond*) fue la primera teoría desarrollada para el estudio del enlace. El lenguaje que introduce incluye conceptos como apareamiento de spin, enlaces σ y π e hibridación, ampliamente utilizados en química, particularmente en la descripción de las propiedades y reacciones de compuestos orgánicos.

14.1 La molécula de hidrógeno

La molécula más simple con un sólo par de electrones de enlace es el H_2. Utilizaremos esta molécula para introducir los conceptos básicos de la teoría.

(a) La función de onda espacial

La función de onda de un electrón de cada uno de los dos átomos de H suficientemente separados es

$$\psi = \psi_{H1sA}(r_1)\,\psi_{H1sB}(r_2)$$

si el electrón 1 está en el átomo A y el electrón 2 en el átomo B. Para mayor simplicidad, podemos escribir esta función de onda como $\psi = A(1)B(2)$. Cuando los átomos están próximos, no es posible saber si es el electrón 1 el que está sobre A o es el electrón 2. Por lo tanto, una descripción igualmente válida es $\psi = A(2)B(1)$, en la que el electrón 2 está sobre A y el electrón 1 sobre B. Cuando dos posibilidades son igualmente probables, la mecánica cuántica nos dice que el estado verdadero es una superposición de las funciones de onda para cada posibilidad (Sección 11.5d) de manera que, en lugar de utilizar las funciones de onda por separado, se obtiene una mejor descripción de la molécula utilizando

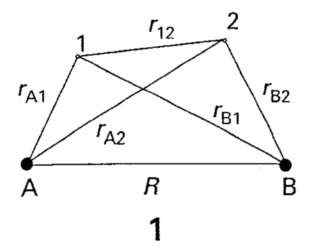
$$\psi = A(1)B(2) \pm A(2)B(1) \qquad (1)$$

(Estas combinaciones lineales no están normalizadas.) Se deduce (como veremos en la *Justificación 14.1*) que la combinación con energía menor es la que tiene el signo +, por lo que la función de onda de enlace-valencia de la molécula de H_2 es

$$\psi = A(1)B(2) \pm A(2)B(1) \qquad (2)$$

1 Cuando en una molécula poliatómica se cambia más de un parámetro, obtenemos una superficie de energía potencial.

2 La energía de disociación difiere de la profundidad del pozo en una energía igual a la energía vibracional del punto cero de los átomos enlazados. Si la profundidad del pozo se designa por D_e, entonces $D_0 = D_e - \frac{1}{2}\hbar\omega$, siendo ω la frecuencia vibracional del enlace.



Justificación 14.1

La función de onda VB para el H_2 es una solución aproximada de la ecuación de Schrödinger en la que la energía potencial de los dos electrones es

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{B2}}\right) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}$$

Las coordenadas se especifican en (1). Los cuatro términos entre paréntesis son las contribuciones atractivas de la interacción entre los electrones y los núcleos. El término restante es la interacción repulsiva entre los dos electrones. La energía de la molécula se calcula evaluando el valor esperado del hamiltoniano

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 + V + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}$$

con la expresión para V dada anteriormente; el último término es la energía potencial de la repulsión núcleo-núcleo. Cuando se emplean las funciones de onda dadas en la Ec. 1, el valor esperado resulta ser

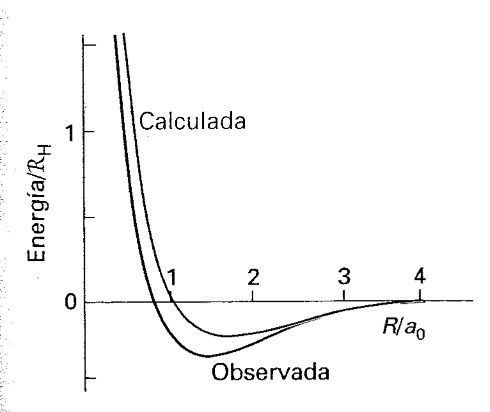
$$E_\pm = 2E_H + \frac{J \pm K}{1 \pm S^2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}$$

donde E_H es la energía de un átomo de hidrógeno y J y K son combinaciones complejas de integrales sobre las funciones de onda. Estas integrales representan la interacción de los electrones con los núcleos y la repulsión mutua entre los electrones. La integral S es la integral de solapamiento, que en breve será analizada con más detalle. Las integrales J y K son ambas negativas alcanzándose el menor valor de la energía con el signo + en la Ec. 1.

Se puede considerar que la formación del enlace en el H_2 se debe a que la elevada probabilidad de encontrar los electrones entre los dos núcleos favorece su unión. Planteado de una manera más formal, la forma de la función representada por el término $A(1)B(2)$ interfiere constructivamente con la forma de la función representada por la contribución $A(2)B(1)$, produciéndose un aumento del valor de la función de onda en la región internuclear (Fig. 14.2).

La distribución electrónica descrita por la función de onda de la Ec. 2 se denomina **enlace σ**. Un enlace σ tiene simetría cilíndrica alrededor del eje internuclear, y se le denomina así debido a que se parece a un par de electrones en un orbital *s* (y σ es la letra griega equivalente), cuando se mira a lo largo del eje internuclear. Concretamente, los electrones en un enlace σ tienen un momento angular orbital cero a lo largo del eje internuclear.[3]

La energía potencial molecular para el H_2 se calcula variando la separación R y evaluando el valor esperado de la energía para cada separación seleccionada. El gráfico resultante se muestra en la Figura 14.3. Al colocar los dos átomos a distancias de enlace, la energía disminuye por debajo de la correspondiente a los dos átomos de H separados y cada electrón puede migrar libremente al otro átomo. Sin embargo, la reducción de la energía que se produce en este proceso está contrarrestada por un aumento en la energía debida a la repulsión coulómbica entre los dos núcleos cargados positivamente. Esta contribución positiva a la energía se incrementa al disminuir R. La consecuencia es que la curva de energía potencial pasa a través de un mínimo y aumenta hasta valores extremadamente positivos para separaciones internucleares pequeñas.

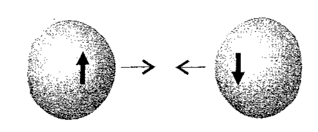


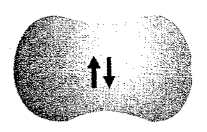
14.3 Curva de energía potencial molecular para la molécula de hidrógeno que muestra la variación de la energía de la molécula al cambiar la longitud del enlace. La curva calculada corresponde al modelo de enlace-valencia.

(b) El papel del spin electrónico

Hasta ahora, el spin electrónico no ha aparecido en la discusión, y la imagen química de un enlace covalente incorpora la idea de que los spines de los dos electrones se aparean al superponerse los orbitales atómicos. El papel del spin se pone de manifiesto en la construc-

3 Se justificó en la Sección 12.6 que el momento angular orbital de un electrón está relacionado con el número de nodos en su función de onda y, puesto que no hay nodos en la función de onda de un enlace σ, su momento angular orbital es nulo.





14.4 Solapamiento orbital y apareamiento de spin entre electrones en dos orbitales p colineales que conduce a la formación de un enlace σ.

ción de la función de onda de la Ec. 2, que sólo se puede realizar con un par de electrones con spines opuestos. Así, el apareamiento de spin no es un fin en sí mismo: es una manera de conseguir una función de onda espacial (y la distribución de probabilidad que implica) que corresponda a una energía baja.

Justificación 14.2

El principio de Pauli requiere que la función de onda de dos electrones cambie de signo cuando se intercambian los electrones (ver *Justificación 13.7*). La función de onda VB total para los dos electrones es

$$\Psi(1, 2) = \{A(1)B(2) + A(2)B(1)\}\ \sigma(1, 2)$$

donde σ representa la componente de spin de la función de onda. Cuando 1 y 2 se intercambian, esta función de onda se convierte en

$$\begin{aligned}\Psi(2, 1) &= \{A(2)B(1) + A(1)B(2)\}\ \sigma(2, 1)\\ &= \{A(1)B(2) + A(2)B(1)\}\ \sigma(2, 1)\end{aligned}$$

El principio de Pauli requiere que $\Psi(2, 1) = -\Psi(1, 2)$, que sólo se satisface si $\sigma(2, 1) = -\sigma(1, 2)$. La combinación de los dos spines que tiene esta propiedad es

$$\sigma_{-}(1, 2) = \frac{1}{2^{1/2}}\{\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\}$$

que corresponde a los spines electrónicos apareados (Sección 13.7). Por lo tanto, se puede concluir que el estado de menor energía (y, por consiguiente, la formación de un enlace químico) se consigue cuando los spines de los electrones están apareados.

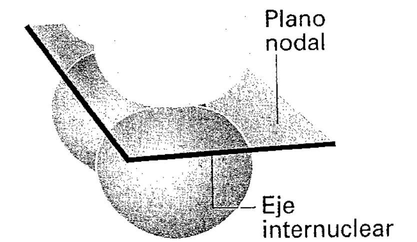
14.2 Moléculas diatómicas homonucleares

Las características esenciales de la teoría del enlace-valencia son el apareamiento de los electrones y la acumulación de la densidad electrónica en la región internuclear, resultado de dicho apareamiento. La misma representación se puede aplicar a **moléculas diatómicas homonucleares** más complejas, es decir, moléculas diatómicas en las que ambos átomos son del mismo elemento. El nitrógeno, N_2, es un ejemplo. Para construir la representación de enlace-valencia de la molécula de N_2 necesitamos la configuración de los electrones de valencia de cada átomo:

$$\text{N} \qquad 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$$

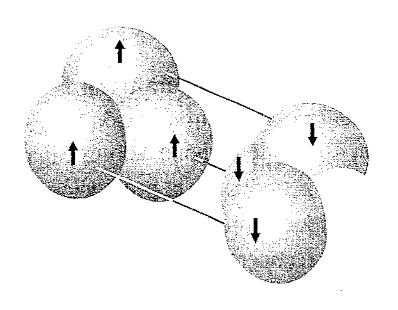
Por convenio se toma el eje internuclear como eje z, de manera que podemos imaginar que el orbital $2p_z$ de un átomo está dirigido hacia el orbital $2p_z$ del otro átomo (Fig. 14.4), con los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ perpendiculares al eje. Así, un enlace σ se forma por apareamiento de spin entre los dos electrones de los orbitales $2p_z$ opuestos. Su función de onda espacial viene dada por la Ec. 2, pero ahora A y B representan los dos orbitales $2p_z$.

Los orbitales $2p$ restantes no se pueden unir para dar enlaces σ ya que no presentan simetría cilíndrica alrededor del eje internuclear. En su lugar, los electrones de estos orbitales se juntan para formar dos **enlaces** π (Fig. 14.5). Un enlace π surge del apareamiento de spines de dos electrones de dos orbitales p que se aproximan lateralmente. Estos enlaces se denominan enlaces π ya que, vistos a lo largo del eje internuclear, se parecen a un par de electrones en un orbital p (y π es la letra griega equivalente a p). Concretamente, un electrón en un enlace π tiene un momento angular orbital alrededor del eje internuclear unidad, por lo que la función de onda presenta un nodo angular.



14.5 Un enlace π es consecuencia del apareamiento de spin y del solapamiento orbital de dos orbitales p que se aproximan lateralmente.

En el N_2 hay dos enlaces π, uno formado por apareamiento de spin en dos orbitales $2p_x$ vecinos y el otro por apareamiento de spin en dos orbitales $2p_y$ vecinos. Por lo tanto, el es-



14.6 Estructura de enlaces en una molécula de nitrógeno formada por un enlace σ y dos enlaces π. La densidad electrónica tiene simetría cilíndrica a lo largo del eje internuclear.

quema global del enlace en el N_2 es de un enlace σ más dos enlaces π (Fig. 14.6), que es consistente con la estructura de Lewis :N≡N: para el nitrógeno.

Ilustración

Para obtener la descripción VB del Cl_2, nótese que la configuración electrónica del estado fundamental de un átomo de Cl es $[Ar]3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^1$. Se puede formar un enlace σ entre dos átomos por apareamiento de spin de los electrones en los orbitales $3p_z$. Esta representación es consistente con la estructura de Lewis :C̤l̤—C̤l̤: para el cloro. La función VB para el par enlazante es la misma que en la Ec. 2 en la que A y B representan ahora los dos orbitales $Cl3p_z$.

Autoevaluación 14.1 Describir el estado fundamental del HCl en un tratamiento de enlace–valencia.

[Ec. 2 con $A = \psi_{H1s}$, $B = \psi_{Cl2p_z}$]

14.3 Moléculas poliatómicas

Cada enlace σ en una molécula poliatómica está formado por el apareamiento de spin de electrones situados en cualquier orbital atómico con simetría cilíndrica a lo largo del correspondiente eje internuclear. De forma parecida, los enlaces π están formados por electrones apareados que ocupan orbitales atómicos con la simetría apropiada.

La representación de enlace-valencia del H_2O nos permitirá ver la diferencia. La configuración electrónica de valencia de un átomo de O es $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$. Cada uno de los dos electrones desapareados de los orbitales $O2p$ se puede aparear con un electrón de un orbital $H1s$ formando un enlace σ (cada enlace tiene simetría cilíndrica a lo largo del eje internuclear O-H respectivo). Puesto que los orbitales $2p_y$ y $2p_z$ están situados a 90° uno del otro, los dos enlaces σ también estarán situados a 90° (Fig. 14.7). La representación corrobora que el H_2O es una molécula angular. Sin embargo, la teoría predice un ángulo de enlace de 90°, mientras que el ángulo de enlace real es 104.5°.

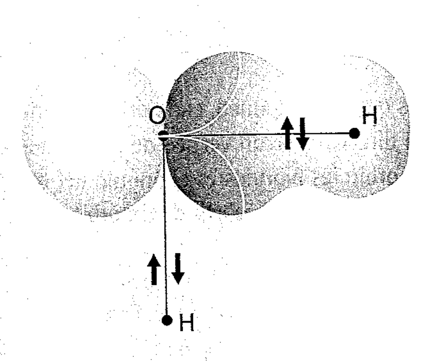
Ejemplo 14.1 Utilización de la teoría del enlace-valencia para predecir la forma de una molécula

Describir la estructura de enlace-valencia del NH_3 y predecir el ángulo de enlace de la molécula acorde con dicha representación.

Método Escribir la configuración del estado fundamental de un átomo de N y decidir qué electrones y orbitales podrán participar en la formación de enlaces. A partir de la disposición espacial de estos orbitales atómicos, deducir la forma de la molécula resultante.

Respuesta La configuración electrónica de valencia de un átomo de N es $N2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Esta configuración sugiere que tres átomos de H pueden formar enlaces por apareamiento de spin con los electrones de los tres orbitales $2p$ semiocupados. El último es perpendicular a los otros dos, por lo que cabe esperar que la molécula sea una pirámide trigonal con un ángulo de enlace de 90°.

Comentario La molécula es una pirámide trigonal, pero el ángulo de enlace experimental es 107°. El origen de dicha discrepancia se discutirá más adelante.



14.7 Primera aproximación a la descripción de enlace-valencia del enlace en una molécula de H_2O. Cada enlace σ surge del solapamiento de un orbital $H1s$ con uno de los orbitales $O2p$. Este modelo sugiere que el ángulo de enlace debería ser 90°, que es significativamente diferente al valor experimental.

Autoevaluación 14.2 Emplear la teoría del enlace-valencia para sugerir la forma de la molécula de peróxido de hidrógeno, H_2O_2.

[Cada enlace H-O-O tiene un ángulo de 90°]

(a) Promoción

Una deficiencia aparente en la teoría del enlace-valencia es la dificultad para tratar la tetravalencia del carbono (su capacidad para formar cuatro enlaces). La configuración del estado fundamental del C es $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, que sugiere que un átomo de carbono sólo es capaz de formar dos enlaces, no cuatro. Esta deficiencia se elimina permitiendo la **promoción**, la excitación de un electrón a un orbital de mayor energía. Aunque la promoción del electrón requiera un aporte de energía, el consumo es útil si se puede recuperar en forma de un incremento en la fuerza o en el número de enlaces que se pueden formar. La promoción no es un proceso "real" en el que, de alguna manera, un átomo se excita y forma enlaces: es una contribución a la variación de la energía total que se produce cuando se forman enlaces.

Por ejemplo, en el carbono se puede considerar que la promoción de un electrón $2s$ a un orbital $2p$ conduce a la configuración $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, con cuatro electrones desapareados en orbitales separados. Estos electrones pueden aparearse con cuatro electrones de orbitales correspondientes a otros cuatro átomos (como los cuatro orbitales H1s si la molécula es CH_4), dando lugar a la formación de cuatro enlaces σ. Aunque se ha necesitado energía para promocionar el electrón, la cantidad es inferior a la recuperada gracias a la capacidad del átomo para formar cuatro enlaces en lugar de los dos enlaces del átomo no promocionado. La promoción y la formación de cuatro enlaces es un comportamiento característico del carbono debido a que la energía de promoción es bastante pequeña: el electrón promocionado deja un orbital $2s$ doblemente ocupado y se coloca en un orbital $2p$ vacante, reduciendo la repulsión electrón-electrón que experimenta en el primero.

(b) Hibridación

La descripción del enlace en el CH_4 (y otros alcanos) es aún incompleta debido a que parece implicar la presencia de tres enlaces σ de un tipo (formados a partir de orbitales H1s y C2p) y un cuarto enlace σ de un carácter diferente (formado a partir de H1s y C2s). El problema se resuelve si se plantea que la distribución de la densidad electrónica en el átomo promocionado es equivalente a la densidad electrónica obtenida cuando cada electrón ocupa un **orbital híbrido** formado por interferencia de los orbitales C2s y C2p. Se puede visualizar el origen de la hibridación imaginando los cuatro orbitales atómicos, que son ondas centradas en un núcleo, como si fuesen olas desplazándose desde un punto en la superficie de un lago:[4] las ondas interfieren destructiva y constructivamente en regiones diferentes, dando lugar a cuatro nuevas formas.

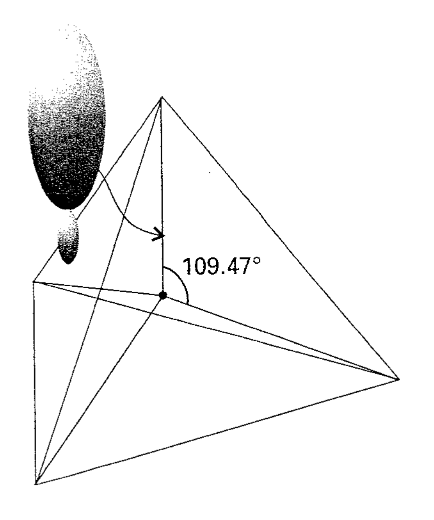
La combinación lineal específica que da lugar a cuatro orbitales híbridos equivalentes es

$$h_1 = s + p_x + p_y + p_z \qquad h_2 = s - p_x - p_y + p_z$$
$$h_3 = s - p_x + p_y - p_z \qquad h_4 = s + p_x - p_y + p_z \qquad (4)$$

Como resultado de la interferencia entre los orbitales que lo componen, cada orbital híbrido está formado por un lóbulo grande dirigido en la dirección de un vértice de un tetraedro regular (Fig. 14.8). El ángulo entre los ejes de los orbitales híbridos es el ángulo del tetraedro cos (−1/3) = 109.47°. Puesto que cada híbrido se construye a partir de un orbital s y tres orbitales p, recibe el nombre de **orbital híbrido** sp^3.

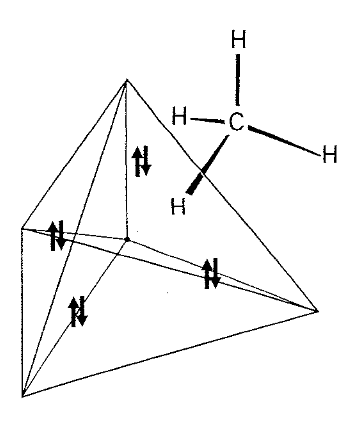
Ahora resulta fácil ver cómo la representación de enlace-valencia de la molécula del CH_4 nos da una molécula tetraédrica que contiene cuatro enlaces C–H equivalentes. Cada orbital híbrido de un átomo de C promocionado contiene un solo electrón desapareado: con cada uno de ellos se puede aparear un electrón H1s, dando lugar a un enlace σ que apunta en una dirección del tetraedro. Por ejemplo, la función de onda (no normalizada) del enlace formado por el orbital híbrido h_1 y el orbital $1s_A$ (con una función de onda que designaremos por A) es

$$\psi = h_1(1)A(2) + h_1(2)A(1)$$



14.8 Un orbital híbrido sp^3 formado por la superposición de orbitales s y p del mismo átomo. Hay cuatro de tales híbridos, cada uno dirigido hacia un vértice de un tetraedro regular. La densidad electrónica total mantiene la simetría esférica.

4 Es ciertamente difícil imaginar el parecido entre una ola y un orbital p, pero lo importante es la idea.



14.9 Cada orbital híbrido sp^3 forma un enlace σ por solapamiento con un orbital H1*s* localizado en el vértice del tetraedro. Este modelo justifica la equivalencia de los cuatro enlaces en el CH_4.

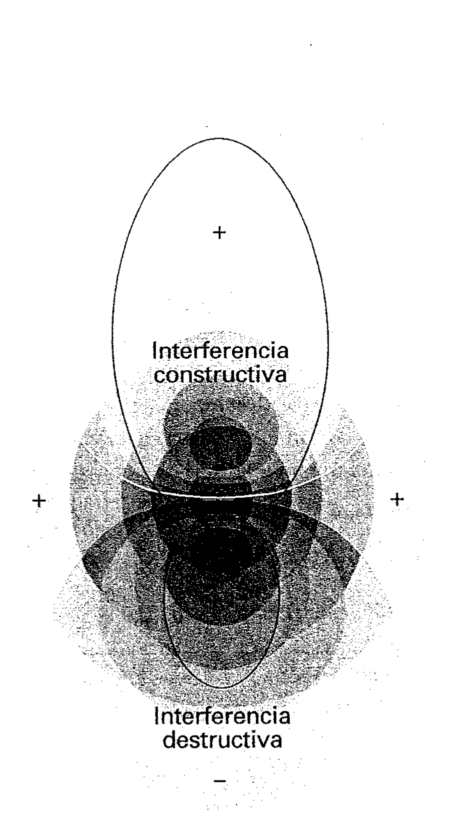
Debido a que todos los orbitales híbridos sp^3 tienen la misma composición, los cuatro enlaces σ son idénticos, excepto en sus orientaciones en el espacio (Fig. 14.9).

Otra característica adicional de la hibridación es el pronunciado carácter direccional que tienen los orbitales híbridos, en el sentido de que presentan un incremento de la amplitud en la región internuclear. Este carácter direccional surge de la interferencia constructiva entre el orbital *s* y los lóbulos positivos de los orbitales *p* (Fig. 14.10). Como resultado de este incremento de la amplitud en la región internuclear, la fuerza del enlace es mayor que la obtenida con un orbital *s* o *p* simple. Este aumento en la fuerza de enlace es otro factor que ayuda a devolver la energía de la promoción.

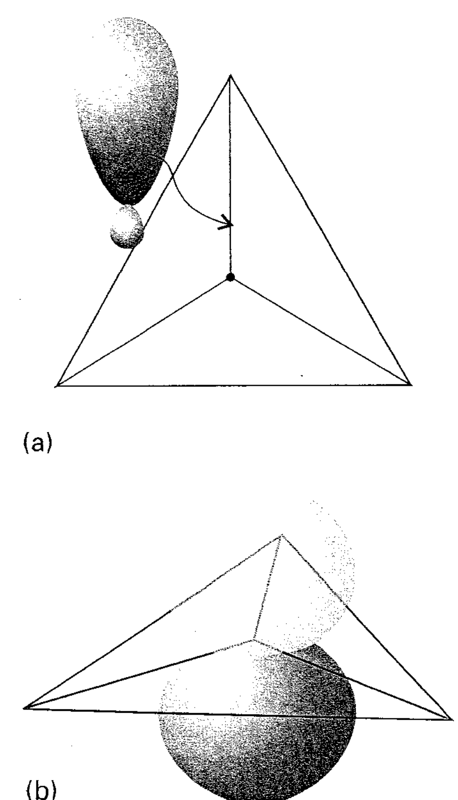
La hibridación también se puede usar para describir la estructura de una molécula de eteno, $H_2C{=}CH_2$ y la rigidez frente a la torsión de los enlaces dobles. Una molécula de eteno es plana, con los ángulos de los enlaces HCH y HCC cercanos a 120°. Para reproducir la estructura enlazante σ, promocionamos cada átomo de C a la configuración $2s^12p^3$. Sin embargo, en lugar de utilizar los cuatro orbitales para formar híbridos, formamos **orbitales híbridos** sp^2 por la superposición de un orbital *s* y dos orbitales *p*. Como se muestra en la Figura 14.11, los tres orbitales híbridos

$$h_1 = s + 2^{1/2}\,p_y$$
$$h_2 = s + \left(\tfrac{3}{2}\right)^{1/2} p_x - \left(\tfrac{1}{2}\right)^{1/2} p_y \qquad (5)$$
$$h_3 = s - \left(\tfrac{3}{2}\right)^{1/2} p_x - \left(\tfrac{1}{2}\right)^{1/2} p_y$$

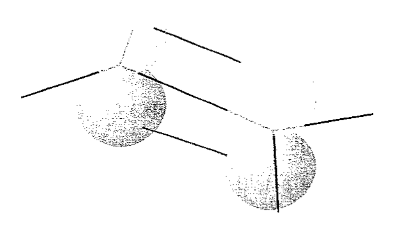
están situados en un plano dirigidos hacia los vértices de un triángulo equilátero. El tercer orbital $2p$, $(2p_z)$, no se ha incluido en la hibridación y su eje es perpendicular al plano en el que están situados los híbridos.



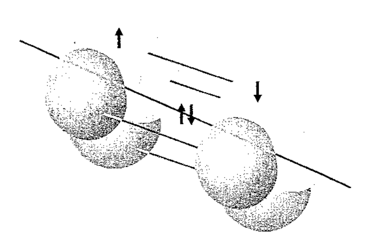
14.10 Representación más detallada de la formación de un híbrido sp^3 por interferencia entre funciones de onda centradas en el mismo núcleo atómico. (Para simplificar la representación, hemos ignorado el nodo radial del orbital 2*s*.)



14.11 (a) Un orbital *s* y dos orbitales *p* se pueden hibridar para formar tres orbitales equivalentes dirigidos hacia los vértices de un triángulo equilátero. (b) El orbital *p* no híbrido restante es perpendicular al plano.



14.12 Representación de la estructura de un doble enlace en el eteno; sólo se muestra explícitamente el enlace π.



14.13 Representación de la estructura de un triple enlace en el etino; sólo se muestran explícitamente los enlaces π. La densidad electrónica total tiene simetría cilíndrica alrededor del eje de la molécula.

La estructura del $CH_2{=}CH_2$ se puede describir ahora de la siguiente forma. Cada uno de los átomos híbridos de C sp^2 forma tres enlaces σ por apareamiento de spin con el híbrido h_1 del otro átomo de C o con los orbitales H1*s*. Por lo tanto, la red σ está formada por enlaces σ C-H y C-C a 120° uno del otro. Si los dos grupos CH_2 están situados en el mismo plano, los dos electrones en los orbitales *p* no híbridos pueden aparearse y formar un enlace π (Fig. 14.12). La formación de este enlace π bloquea la red en una disposición plana, de manera que cualquier rotación de un grupo CH_2 respecto al otro conduce a un debilitamiento del enlace π (y por consiguiente a un aumento en la energía de la molécula).

Una descripción similar se puede aplicar al etino, $HC{\equiv}CH$, una molécula lineal. Ahora los átomos de C son **orbitales híbridos** *sp* y los enlaces σ están formados empleando orbitales atómicos híbridos de la forma

$$h_1 = s + p_z \qquad h_2 = s - p_z \tag{6}$$

Estos dos orbitales están situados a lo largo del eje internuclear. Sus electrones se aparean con un electrón en el orbital híbrido correspondiente del otro átomo de C o bien con un electrón de uno de los orbitales H1*s*. Los electrones situados en los dos orbitales *p* restantes de cada átomo, que son perpendiculares al eje molecular, se aparean para formar dos enlaces π perpendiculares (Fig. 14.13).

A menudo se plantean otros esquemas de hibridación, en particular aquellos que implican orbitales *d*, para ser consistentes con otras geometrías moleculares (Tabla 14.1). La hibridación de *N* orbitales atómicos siempre conlleva la formación de *N* orbitales híbridos. Por ejemplo, la hibridación sp^3d^2 da seis orbitales híbridos equivalentes dirigidos hacia los vértices de un octaedro regular. Este esquema de hibridación octaédrica se plantea a menudo para tratar la estructura de moléculas octaédricas, como el SF_6.

Tabla 14.1* Algunos esquemas de hibridación

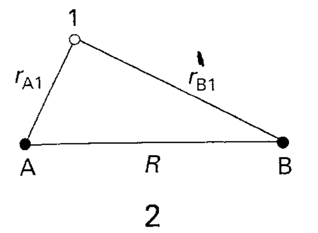
Número de coordinación	Disposición	Composición
2	Linear	*sp, pd, sd*
	Angular	*sd*
3	Plana trigonal	sp^2, p^2d
	Plana no simétrica	*spd*
	Pirámide trigonal	pd^2
4	Tetraédrica	sp^3, sd^3
	Tetraédrica irregular	spd^2, p^3d, pd^3
	Plana cuadrada	p^2d^2, sp^2d
5	Bipirámide trigonal	sp^3d, spd^3
	Pirámide tetragonal	sp^2d^2, sd^4, pd^4, p^3d^2
	Plana pentagonal	p^2d^3
6	Octaédrica	sp^3d^2
	Prisma trigonal	spd^4, pd^5
	Antiprisma trigonal	p^3d^3

* Fuente: H. Eyring, J. Walter y G.E. Kimball, *Quantum chemistry*. Wiley (1944).

Teoría del orbital molecular

En la **teoría del orbital molecular** (teoría MO, del inglés *molecular orbital*), se considera que los electrones no pertenecen a enlaces particulares sino que están distribuidos por toda la molécula. Esta teoría ha sido desarrollada de forma más completa que la teoría VB y suministra el lenguaje más utilizado en los modernos estudios sobre el enlace. En su introduc-

ción, seguiremos la misma estrategia que en el Capítulo 13, donde se tomó el átomo monoelectrónico de H como la especie fundamental en el análisis de la estructura atómica, ampliando posteriormente el estudio a la descripción de átomos multielectrónicos. En este capítulo utilizaremos la especie molecular más simple, el ion-molécula de hidrógeno, H_2^+, para introducir las características esenciales del enlace que después utilizaremos de guía para el estudio de las estructuras de sistemas más complejos.



2

14.4 El ion-molécula de hidrógeno

El hamiltoniano para el único electrón del H_2^+ es

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 + V \qquad V = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{R}\right) \tag{7}$$

donde r_{A1} y r_{B1} son las distancias del electrón a los dos núcleos (2). Las funciones de onda monoelectrónicas obtenidas por solución de la ecuación de Schrödinger $H\psi = E\psi$ se llaman **orbitales moleculares** (MO). Un orbital molecular ψ da, a través del valor de $|\psi|^2$, la distribución del electrón en la molécula. Un orbital molecular se parece a un orbital atómico, pero se extiende por toda la molécula.

La ecuación de Schrödinger se puede resolver para el H_2^+ (dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer), pero las funciones de onda son funciones muy complejas; además, la solución no se puede extender a los sistemas poliatómicos. Por tanto, adoptaremos un procedimiento más simple, aunque más aproximado, que se puede extender fácilmente a otras moléculas.

(a) Combinación lineal de orbitales atómicos

Si se puede encontrar un electrón en un orbital atómico perteneciente al átomo A y también en un orbital atómico perteneciente al átomo B, la función de onda total es una superposición de los dos orbitales atómicos:

$$\psi_\pm = N(A \pm B) \tag{8}$$

donde, para el H_2^+, A representa ψ_{H1sA}, B representa ψ_{H1sB} y N es un factor de normalización. El término técnico para la superposición en la Ec. 8 es el de **combinación lineal de orbitales atómicos** (LCAO). Un orbital molecular aproximado formado por combinación lineal de orbitales atómicos se llama un **LCAO-MO**. Un orbital molecular que tiene simetría cilíndrica alrededor del eje internuclear, como el que estamos discutiendo, se llama un **orbital σ** debido a que se parece a un orbital *s* cuando se mira a lo largo del eje y, más concretamente, debido a que tiene un momento angular orbital cero alrededor del eje internuclear.

Ejemplo 14.2 Normalización de un orbital molecular

Normalizar el orbital molecular ψ_+ de la Ec. 8

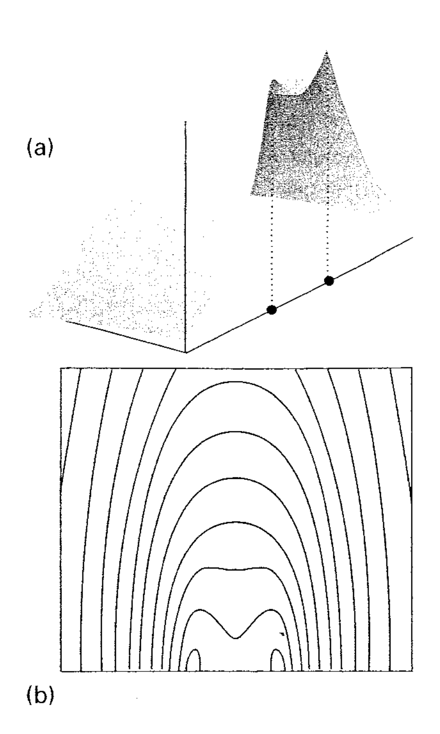
Método Necesitamos hallar un factor N tal que

$$\int \psi^* \psi \, d\tau = 1$$

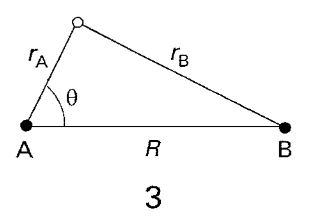
Para proceder, sustituir la LCAO dentro de esta integral y hacer uso del hecho de que los orbitales atómicos individuales están normalizados.

Respuesta Cuando sustituimos la función de onda, encontramos

$$\int \psi^* \psi \, d\tau = N^2 \left\{ \int A^2 \, d\tau + \int B^2 \, d\tau + 2\int AB \, d\tau \right\}$$
$$= N^2(1 + 1 + 2S)$$



14.14 (a) Amplitud de un orbital molecular enlazante en el ion-molécula de hidrógeno en un plano que contiene los dos núcleos y (b) una representación del contorno de la amplitud.



3

donde $S = \int AB\,d\tau$. Para que la integral sea igual a 1, se requiere

$$N = \frac{1}{\{2\,(1+S)\}^{1/2}}$$

Comentario En el H_2^+, $S \approx 0.59$, de manera que $N = 0.56$.

Autoevaluación 14.3 Normalizar el orbital molecular ψ_- de la Ec. 8

[$N = 1/\{2\,(1-S)\}^{1/2}$, de manera que $S = 1.10$]

La Figura 14.14 muestra los contornos de amplitud constante para el orbital molecular ψ_+ de la Ec. 8 y la Figura 14.15 su superficie de contorno. Representaciones parecidas a esta se obtienen fácilmente utilizando *software* comercial disponible. El cálculo es bastante sencillo, debido a que todo lo que necesitamos hacer es suministrar las formas matemáticas de los dos orbitales atómicos y dejar que el programa haga el resto. En este caso, utilizamos

$$A = \frac{e^{-r_A/a_0}}{(\pi a_0^3)^{1/2}} \qquad B = \frac{e^{-r_B/a_0}}{(\pi a_0^3)^{1/2}} \tag{9}$$

y nótese que r_A y r_B no son independientes (3):

$$r_B = \{r_A^2 + R^2 - 2r_A R\cos\theta\}^{1/2} \tag{10}$$

Para realizar dicha representación hemos tomado $N^2 = 0.31$ (Ejemplo 14.2).

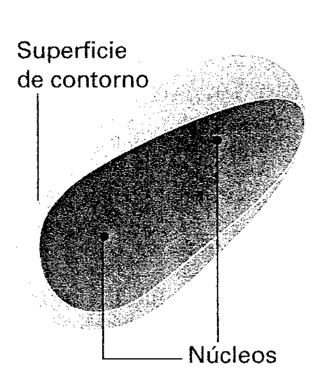
(b) Orbitales enlazantes

De acuerdo con la interpretación de Born, la densidad de probabilidad del electrón en H_2^+ es proporcional al cuadrado del módulo de su función de onda. La densidad de probabilidad correspondiente a la función de onda (real) ψ_+ de la Ec. 8 es

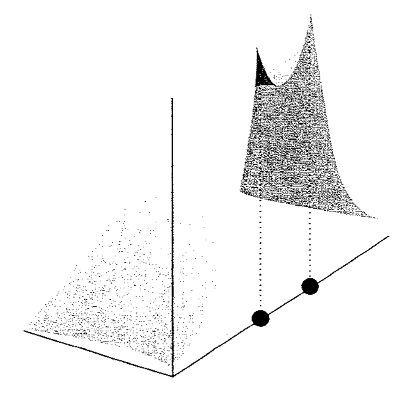
$$\psi_+^2 = N^2\,(A^2 + B^2 + 2AB) \tag{11}$$

En la Figura 14.16 se ha representado esta densidad de probabilidad.

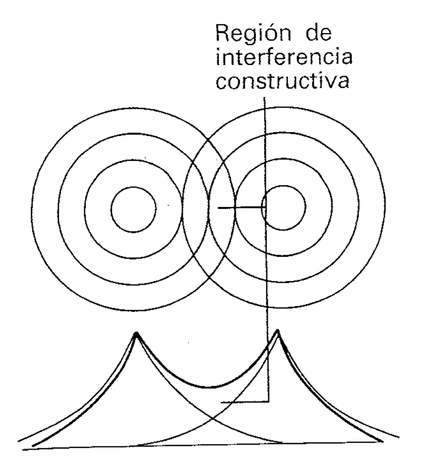
Al examinar la región internuclear, donde ambos orbitales atómicos tienen amplitudes similares, se pone de manifiesto una característica importante de la densidad de probabilidad.



14.15 La superficie de contorno de un orbital σ delimita la región donde es más probable encontrar los electrones que ocupan el orbital. Nótese que el orbital tiene simetría cilíndrica.



14.16 Densidad electrónica calculada a partir del cuadrado de la función de onda empleada para construir la Fig. 14.14. Nótese la acumulación de la densidad electrónica en la región internuclear.



14.17 Representación de la interferencia constructiva que tiene lugar cuando dos orbitales H1*s* se solapan y forman un orbital enlazante σ. Compárese dicha ilustración con la de la Fig. 14.14.

De acuerdo con la Ec. 11, la densidad de probabilidad total es proporcional a la suma de

1. A^2, la densidad de probabilidad si el electrón estuviera confinado en el orbital atómico A.
2. B^2, la densidad de probabilidad si el electrón estuviera confinado en el orbital atómico B.
3. $2AB$, una contribución extra a la densidad.

Esta última contribución, la **densidad de solapamiento**, es crucial, ya que representa un aumento de la probabilidad de encontrar al electrón en la región internuclear. Este incremento se puede asignar a la interferencia constructiva de los dos orbitales atómicos: ambos tienen una amplitud positiva en la región internuclear, de manera que en esta zona la amplitud total es mayor que si el electrón estuviese confinado en un orbital atómico simple.

Frecuentemente utilizaremos el resultado de que *los electrones se acumulan en regiones donde los orbitales atómicos se solapan e interfieren constructivamente*. La acumulación de la densidad electrónica entre los núcleos coloca al electrón en una posición en la que interacciona fuertemente con ambos núcleos. Por consiguiente, la energía de la molécula es menor que la de los átomos separados, donde cada electrón puede interaccionar fuertemente sólo con un núcleo.[5]

El orbital σ que hemos descrito es un ejemplo de **orbital enlazante**, un orbital que si está ocupado ayuda a enlazar dos átomos. Al orbital σ de menor energía se le etiqueta como 1σ. Un electrón que ocupa un orbital σ recibe el nombre de electrón σ y, si es el único electrón presente en la molécula (como en el estado fundamental del H_2^+), designamos la configuración de la molécula como $1\sigma^1$.

La energía del orbital 1σ disminuye al disminuir R desde valores elevados debido a que la densidad electrónica se acumula en la región internuclear a medida que la interferencia constructiva entre los orbitales atómicos aumenta (Fig. 14.17). Sin embargo, para pequeñas separaciones no hay suficiente espacio entre los núcleos para una acumulación significativa de la densidad electrónica. Además, la repulsión núcleo-núcleo (que es proporcional a $1/R$) se incrementa. De todo ello resulta que la energía de la molécula aumenta a distancias cortas, apareciendo un mínimo en la curva de la energía potencial. Cálculos sobre el H_2^+ dan $R_e = 130$ pm y $D_e = 1.77$ eV (171 kJ mol^{-1}); los valores experimentales son 106 pm y 2.6 eV, de manera que esta descripción LCAO-MO simple de la molécula, aunque imprecisa, no es absurda.

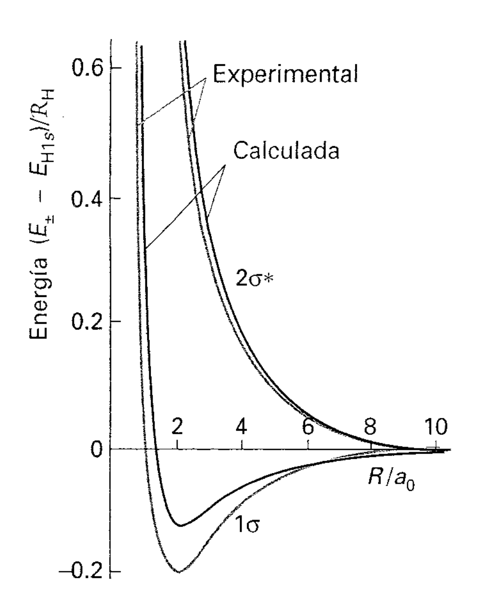
Justificación 14.3

Para evaluar la energía del orbital enlazante, calculamos el valor esperado del hamiltoniano, igual que en la teoría VB. Sin embargo, el cálculo es mucho más simple, debido a que sólo hay un electrón, por lo que no habrá integrales correspondientes a las repulsiones electrón-electrón. El valor esperado del hamiltoniano de la Ec. 7 es

$$E_{\pm} = E_{H1s} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} - \frac{j \pm k}{1 \pm S} \tag{12}$$

5 Desgraciadamente, la explicación usual es probablemente incorrecta en el caso del H_2^+ (como mínimo), debido a que el desplazamiento de un electrón lejos de un núcleo en la región internuclear *aumenta* su energía potencial. La explicación moderna es más sutil, aunque controvertida, y no surge del tratamiento LCAO simple dado aquí. Parece que, al tiempo que el electrón se desplaza hacia la región internuclear, los orbitales atómicos se contraen. Esta contracción orbital mejora la atracción electrón-núcleo en mayor medida que el efecto negativo provocado por la migración hacia la región internuclear, de manera que hay una disminución neta de la energía potencial. La energía cinética del electrón también se modifica debido a que la curvatura de la función de onda ha cambiado, aunque el cambio que predomina es el de la energía potencial.

En los estudios posteriores, asignaremos la fuerza de los enlaces químicos a la acumulación de la densidad electrónica en la región internuclear. Se admite la posibilidad de que en moléculas más complejas que el H_2^+ la fuente real de la disminución de la energía sea la propia acumulación o sea debida a algunos efectos indirectos, aunque relacionados.



14.18 Curvas de energía potencial molecular calculada y experimental para el ion-molécula de hidrógeno.

(En esta expresión hemos incluido la energía para las dos combinaciones lineales de la Ec. 8; para el orbital enlazante, emplear siempre el signo superior.) Las integrales son

$$S = \int AB\,d\tau = \left\{1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3}\left(\frac{R}{a_0}\right)^2\right\}e^{-R/a_0}$$

$$j = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int\frac{A^2}{r_B}\,d\tau = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}\left\{1 - \left(1 + \frac{R}{a_0}\right)e^{-2R/a_0}\right\} \qquad (13)$$

$$k = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int\frac{AB}{r_A}\,d\tau = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0}\left(1 + \frac{R}{a_0}\right)e^{-R/a_0}$$

Las tres integrales son positivas y tienden exponencialmente a cero para separaciones internucleares elevadas. La integral j es una medida de la interacción entre un núcleo y la densidad electrónica centrada en el otro núcleo; k es una medida de la interacción entre un núcleo y el exceso de probabilidad en la región internuclear que surge del solapamiento. Es fácil emplear un paquete de *software* matemático para dibujar la energía en función de R y obtener así la Figura 14.18.

(c) Orbitales antienlazantes

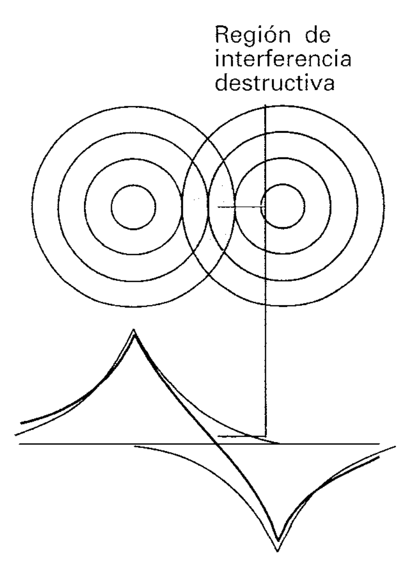
La combinación lineal ψ_- de la Ec. 8 corresponde a una energía más elevada que ψ_+. Puesto que se trata también de un orbital σ, lo designamos por 2σ. Este orbital tiene un plano nodal internuclear en el que S y B se simplifican (Fig. 14.19 y Fig. 14.20). La densidad de probabilidad es

$$\psi_-^2 = N^2(A^2 + B^2 - 2AB) \qquad (14)$$

Existe una reducción en la densidad de probabilidad entre los núcleos debido al término $-2AB$ (Fig. 14.21); desde un punto de vista físico, aparece una interferencia destructiva en la zona en la que los dos orbitales atómicos se solapan. El dato más significativo de la diferencia entre ψ_- y ψ_+ es la existencia de un plano nodal en ψ_-, en el que la amplitud de un orbital atómico se anula con la del otro. El significado físico del plano nodal es que un electrón situado en el orbital no se puede encontrar en ningún punto del plano.

El orbital 2σ es un ejemplo de **orbital antienlazante**, un orbital que, si está ocupado, contribuye a reducir la cohesión entre dos átomos y ayuda a incrementar la energía de la molécula en relación a la de los átomos separados. Los orbitales antienlazantes se identifican a menudo con un asterisco (*), de manera que este orbital particular también se podría designar como $2\sigma^*$ (se lee "2 sigma estrella").

El efecto desestabilizante de un electrón antienlazante se debe parcialmente al hecho de que está excluido de la región internuclear y, por consiguiente, está localizado esencialmente fuera de la región del enlace. En efecto, mientras que un electrón enlazante acerca los dos núcleos, un electrón antienlazante los separa (Fig. 14.22). La Figura 14.18 muestra también otra característica que veremos posteriormente: $|E_- - E_{H1s}| > |E_+ - E_{H1s}|$, que indica que el carácter antienlazante del orbital antienlazante es superior al enlazante del orbital enlazante. Esta conclusión es en parte el resultado de la presencia de la repulsión núcleo-núcleo $(e^2/4\pi\varepsilon_0 R)$, que aumenta la energía de ambos orbitales.

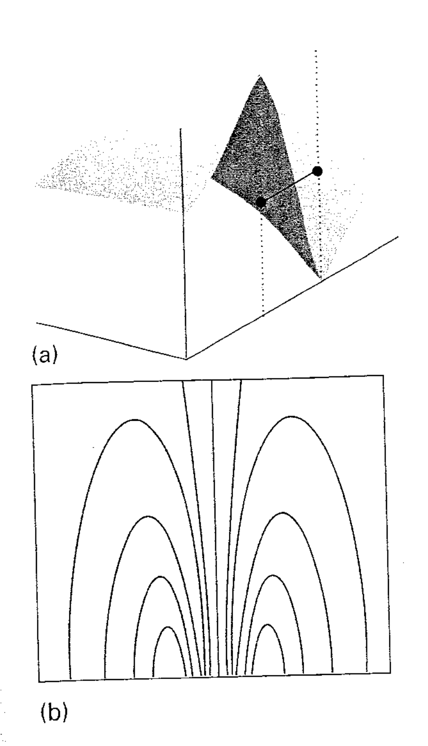


14.19 Representación de la interferencia destructiva que tiene lugar cuando dos orbitales H1*s* se solapan y forman un orbital antienlazante σ^*. Compárese esta ilustración con la de la Fig. 14.20.

14.5 La estructura de las moléculas diatómicas

En el Capítulo 13 utilizamos los orbitales atómicos hidrogenoides y el principio de llenado progresivo para deducir las configuraciones electrónicas fundamentales de átomos multielectrónicos. Ahora haremos lo mismo para las moléculas diatómicas multielectrónicas utilizando los orbitales moleculares del H_2^+. El procedimiento general parte de la construcción de los orbitales moleculares por combinación de los orbitales atómicos disponibles. Los electrones suministrados por los átomos se distribuyen en los nuevos orbitales de manera que se consiga la menor energía total, sujeta a la restricción del principio de exclusión de Pauli que indica que

no pueden ocupar un mismo orbital más de dos electrones (y deben estar apareados). Como en el caso de los átomos, si hay disponibles diferentes orbitales moleculares degenerados, los electrones se añaden de uno en uno a cada orbital, antes de ocupar doblemente cualquiera de ellos (ya que así se minimizan las repulsiones electrón-electrón). También se debe tener en cuenta la regla de Hund (Sección 13.4d) según la cual se obtiene una energía menor cuando los electrones que ocupan orbitales degenerados diferentes lo hacen con spines paralelos.



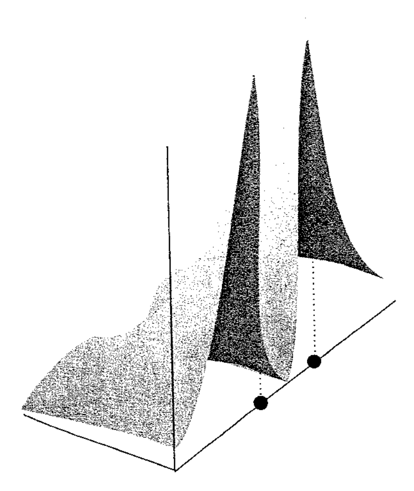
14.20 (a) Amplitud de un orbital molecular antienlazante en un ion-molécula de hidrógeno en un plano que contiene los dos núcleos y (b) representación de contorno de la amplitud. Nótese el nodo internuclear.

(a) Las moléculas de hidrógeno y de helio

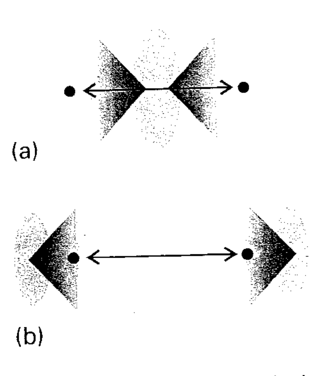
Analicemos el H_2, la molécula diatómica multielectrónica más simple. Como en el H_2^+, cada átomo de H contribuye con un orbital 1*s*, con lo que se pueden formar los orbitales 1σ y $2\sigma^*$, tal como se ha visto anteriormente. A la distancia de separación internuclear experimental, estos orbitales tienen las energías que se muestran en la Figura 14.23, representación que recibe el nombre de **diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares**. Nótese que a partir de dos orbitales atómicos podemos construir dos orbitales moleculares. En general, a partir de *N* orbitales atómicos podemos construir *N* orbitales moleculares.

Hay dos electrones a distribuir que se pueden colocar en 1σ apareando sus spines. Por lo tanto, la configuración del estado fundamental es $1\sigma^2$ produciéndose un acercamiento de los átomos como resultado del enlace formado por un par de electrones situados en un orbital σ enlazante. Esta aproximación muestra que un par electrónico, que fue la clave de la aportación de Lewis al enlace químico, es el número máximo de electrones que se puede colocar en un orbital molecular enlazante.

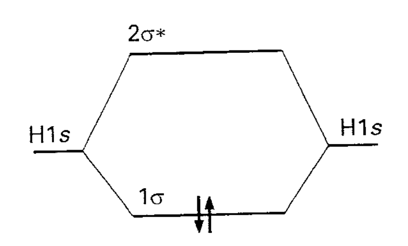
El mismo argumento permite mostrar porque el He no forma moléculas diatómicas.[6] Cada átomo de He contribuye con un orbital 1*s*, con lo que se puede construir orbitales moleculares 1σ y $2\sigma^*$. Aunque estos orbitales difieran de los del H_2 en detalles, la forma general es la misma y podemos usar el mismo diagrama cualitativo de energías en la discusión. Hay cuatro electrones para colocar. Dos se pueden colocar en el orbital 1σ, que queda completo, y el próximo par se debe colocar en el orbital $2\sigma^*$ (Fig. 14.24). Por lo tanto, la configuración electrónica fundamental del He_2 es $1\sigma^2 2\sigma^{*2}$. Vemos que hay un enlace y un antienlace. Puesto que el carácter antienlazante del antienlace es ligeramente superior al enlazante del enlace, una molécula He_2 tiene una energía superior a la de los átomos separados, por lo que es inestable con relación a los átomos individuales.



14.21 Densidad electrónica calculada a partir del cuadrado de la función de onda empleada para construir la Fig. 14.20. Nótese la eliminación de la densidad electrónica de la región internuclear.

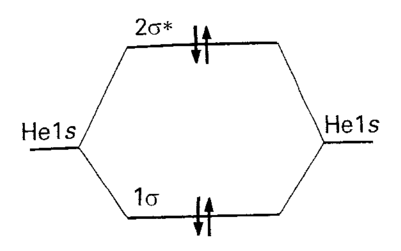


14.22 Justificación parcial del origen de los efectos enlazante y antienlazante. (a) En un orbital enlazante, los núcleos son atraídos hacia la acumulación de densidad electrónica en la región internuclear. (b) En un orbital antienlazante, los núcleos son atraídos hacia una acumulación de densidad electrónica fuera de la región internuclear.



14.23 Diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares construido a partir del solapamiento de orbitales H1*s*; la separación de los niveles corresponde a la obtenida en la longitud de enlace de equilibrio. La configuración electrónica fundamental del H_2 se obtiene situando los electrones en el orbital inferior disponible (el orbital enlazante).

6 Recientemente se han preparado "moléculas" diatómicas de helio: están formadas por pares de átomos que se mantienen unidos mediante fuerzas de van der Waals débiles, del tipo descrito en el Capítulo 22.



14.24 La configuración electrónica fundamental de la molécula hipotética de cuatro electrones, He_2, tiene dos electrones enlazantes y dos electrones antienlazantes. Tiene una energía superior a la de los átomos separados y, por tanto, es inestable.

Tabla 14.2* Longitudes de enlace

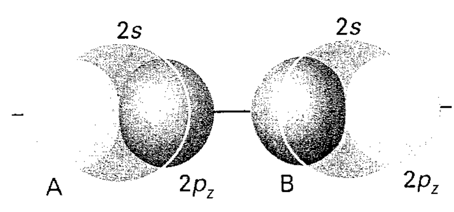
Enlace	Orden	R_e/pm
HH	1	74.14
NN	3	109.76
HCl	1	127.45
CH	1	*114*
CC	1	*154*
CC	2	*134*
CC	3	*120*

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos* al final del volumen. Los números en cursiva son valores medios para moléculas poliatómicas.

Tabla 14.3* Energías de disociación de enlace

Enlace	Orden	D_e/(kJ mol^{-1})
HH	1	432.1
NN	3	941.7
HCl	1	427.7
CH	1	*435*
CC	1	*368*
CC	2	*720*
CC	3	*962*

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos*. Los números en cursiva son valores medios para moléculas poliatómicas.



14.25 Según la teoría del orbital molecular, los orbitales σ se construyen a partir de todos los orbitales que tienen la simetría apropiada. En moléculas diatómicas homonucleares del Período 2, esto significa que se pueden utilizar dos orbitales 2*s* y dos $2p_z$. A partir de estos cuatro orbitales, se pueden construir cuatro orbitales moleculares.

(b) Orden de enlace

Una medida del enlace neto existente en una molécula diatómica es su **orden de enlace**, *b*:

$$b = \tfrac{1}{2}(n - n^*) \qquad [15]$$

siendo *n* el número de electrones situados en orbitales enlazantes y n^* el número de electrones en orbitales antienlazantes. Así, cada par electrónico en un orbital enlazante aumenta el orden de enlace en 1 y cada par en un orbital antienlazante disminuye *b* en 1. Para el H_2, $b = 1$, correspondiente al enlace simple, H-H, entre los dos átomos. En el He_2, $b = 0$ lo que indica que no hay enlace.

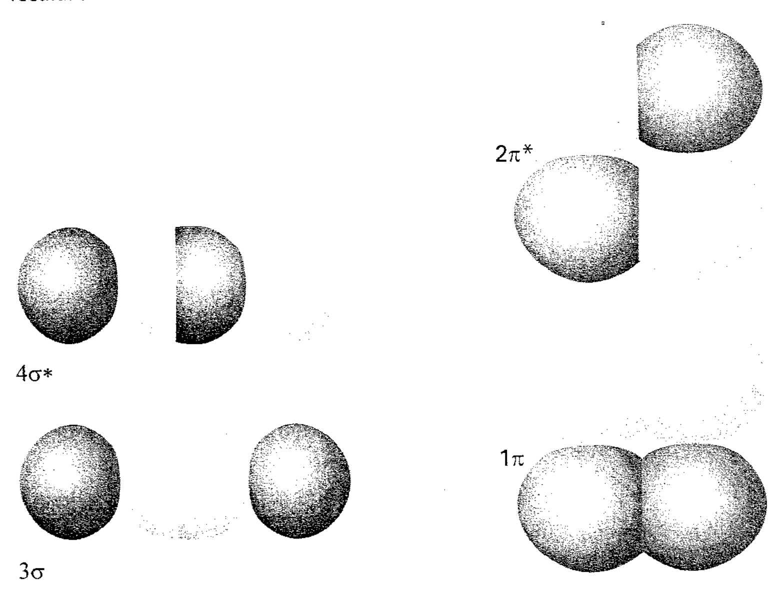
Como veremos, el orden de enlace es un parámetro útil para discutir las características de los enlaces, ya que está relacionado con la longitud y la fuerza del enlace:

Cuanto mayor es el orden de enlace entre átomos de un par de elementos dados, más corto es el enlace.
Cuanto mayor es el orden de enlace, mayor es la fuerza del enlace.

En la Tabla 14.2 se recogen algunas longitudes de enlace típicas en moléculas diatómicas y poliatómicas. La fuerza de un enlace se mide a partir de su **energía de disociación de enlace**, D_e, la energía necesaria para separar los átomos hasta el infinito.[7] En la Tabla 14.3 se recogen algunos valores experimentales de energías de disociación.

(c) Moléculas del Período 2

Veamos ahora cómo se aplican los conceptos que hemos introducido al estudio de las moléculas diatómicas homonucleares. En tratamientos elementales, para formar orbitales moleculares sólo se utilizan los orbitales de la capa de valencia.



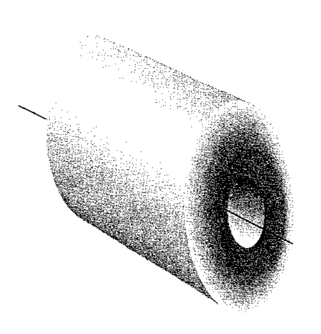
14.26 Representación de la composición de orbitales σ enlazantes y antienlazantes obtenidos a partir del solapamiento de orbitales *p*. Estas ilustraciones son esquemáticas.

14.27 Representación esquemática de la estructura de orbitales moleculares π enlazantes y antienlazantes.

7 En ciclos termodinámicos, normalmente se utilizan las energías de disociación de enlace, aunque se deberían utilizar las entalpías de enlace, $\Delta_{enlace}H^{\ominus}$. Utilizando el mismo tipo de argumentos que el empleado en la *Justificación 13.9* con las entalpías de ionización, resulta que

$$X_2\,(g) \longrightarrow 2\,X\,(g) \qquad \Delta_{enlace}H^{\ominus}(T) = D_e + \tfrac{3}{2}RT$$

Para deducir esta relación, hemos supuesto que la capacidad calorífica a presión constante de X_2 es $\tfrac{7}{2}R$, ya que existe una contribución de los dos modos rotacionales así como de los tres modos traslaciones.



14.28 En una molécula lineal, la densidad electrónica en un orbital π tiene simetría cilíndrica alrededor del eje internuclear.

En el Período 2, los orbitales de valencia son $2s$ y $2p$. Un principio general de la teoría del orbital molecular es que *todos los orbitales de la simetría apropiada contribuyen a un orbital molecular.* Así, para construir orbitales σ, formamos combinaciones lineales de todos los orbitales atómicos que tengan simetría cilíndrica a lo largo del eje internuclear. Estos orbitales incluyen los orbitales $2s$ de cada átomo y los orbitales $2p_z$ de los dos átomos (Fig. 14.25). Así, la forma general de los orbitales σ que se pueden formar es

$$\psi = c_{A2s}\,\psi_{A2s} + c_{B2s}\,\psi_{B2s} + c_{A2p_z}\,\psi_{A2p_z} + c_{B2p_z}\,\psi_{B2p_z} \qquad (16)$$

A partir de estos cuatro orbitales atómicos podemos formar cuatro orbitales moleculares de simetría σ, eligiendo adecuadamente los coeficientes c.

El procedimiento para calcular los coeficientes se describirá en la Sección 14.7. A este nivel, adoptaremos un camino más simple y supondremos que los orbitales $2s$ y $2p_z$ se deben tratar separadamente, ya que tienen energías diferentes. Esto es, los cuatro orbitales σ se distribuyen aproximadamente en dos conjuntos, uno formado por dos orbitales moleculares del tipo

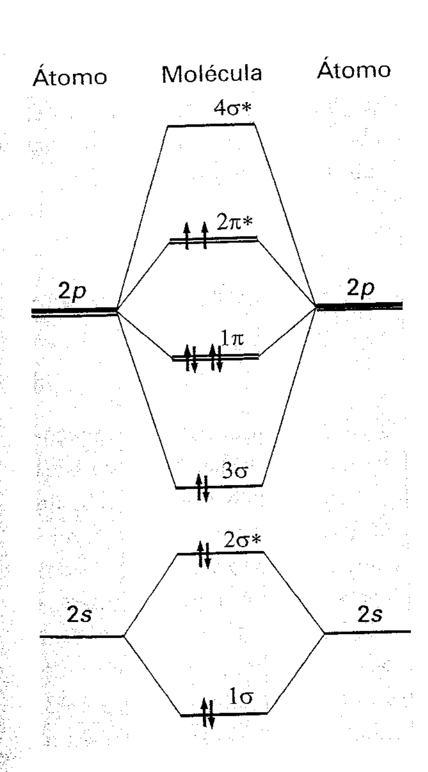
$$\psi = c_{A2s}\,\psi_{A2s} + c_{B2s}\,\psi_{B2s} \qquad (17a)$$

y el formado por dos orbitales del tipo

$$\psi = c_{A2p_z}\,\psi_{A2p_z} + c_{B2p_z}\,\psi_{B2p_z} \qquad (17b)$$

Puesto que los átomos A y B son idénticos, las energías de sus orbitales $2s$ y los correspondientes coeficientes son iguales (aparte de una posible diferencia en el signo); lo mismo ocurre con los orbitales $2p_z$. Por tanto, los dos conjuntos de orbitales tienen la forma $\psi_{A2s} \pm \psi_{B2s}$ y $\psi_{A2p_z} \pm \psi_{B2p_z}$.

Los orbitales $2s$ de los dos átomos se solapan para dar un orbital enlazante y uno antienlazante (1σ y $2\sigma^*$, respectivamente), exactamente igual a lo visto anteriormente para los orbitales $1s$. Los dos orbitales $2p_z$ dirigidos a lo largo del eje internuclear se solapan fuertemente. Pueden interferir constructiva o destructivamente dando un orbital σ enlazante o antienlazante, respectivamente (Fig. 14.26). Estos dos orbitales σ se designan por 3σ y $4\sigma^*$, respectivamente. En general, nótese que la numeración sigue un orden de energías creciente.[8]



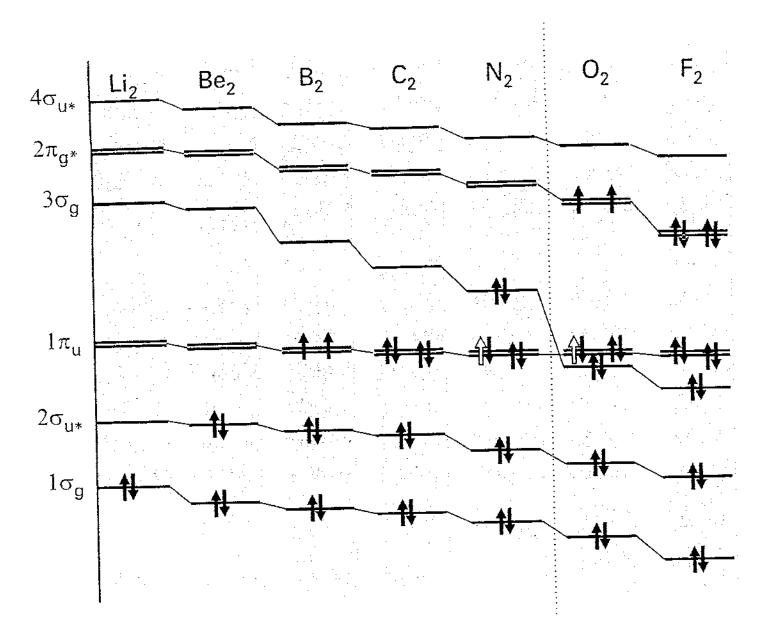
14.29 Diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares para moléculas diatómicas mononucleares. Como se indica en el texto, este diagrama se puede utilizar para el O_2 y el F_2.

(d) Orbitales π

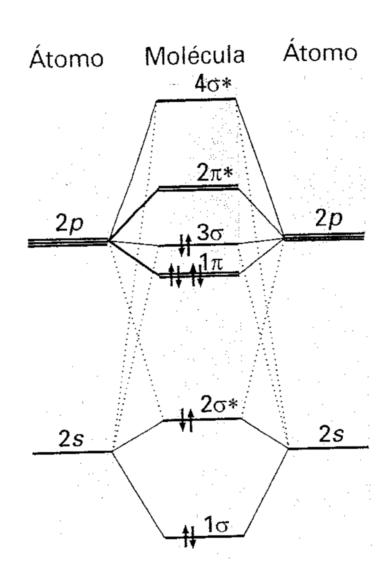
Consideremos ahora los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ de cada átomo. Estos orbitales son perpendiculares al eje internuclear y pueden solaparse lateralmente. Este solapamiento puede ser constructivo o destructivo dando lugar a un **orbital** π enlazante o antienlazante (Fig. 14.27). La notación π es la análoga a la p de los átomos, ya que un orbital π se asemeja a un orbital p cuando se observa a lo largo del eje de la molécula y tiene un momento angular orbital unidad alrededor del eje internuclear. Los dos orbitales $2p_x$ se solapan para dar un orbital π_x enlazante y uno antienlazante, y los dos orbitales $2p_y$ se solapan para dar dos orbitales π_y. Los orbitales enlazantes π_x y π_y son degenerados; lo mismo que sus homólogos antienlazantes. Estrictamente, puesto que estamos tratando con moléculas con simetría cilíndrica, podríamos considerar las formas complejas de los orbitales p, una correspondiente a la circulación alrededor del eje internuclear en sentido de las agujas del reloj y la otra en sentido contrario. Esto es, construimos $\pi_\pm \propto p_x \pm ip_y$, correspondientes al momento angular $\lambda\hbar$ con $\lambda = \pm 1$. Cada orbital complejo se parece a un toro cilíndrico (Fig. 14.28). Aunque lo normal es dibujar las formas reales, no debemos olvidar que cada orbital π en una molécula lineal corresponde a una distribución cilíndrica de carga.

En algunos casos, los orbitales π son menos fuertemente enlazantes que los orbitales σ debido a que su máximo solapamiento tiene lugar fuera del eje. Esta debilidad relativa sugiere que el diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares se parecerá al representado en la Figura 14.29. Sin embargo, debemos recordar que hemos construido el diagrama suponiendo que los orbitales $2s$ y $2p_z$ contribuyen a diferentes conjuntos de

8 En un sistema de notación alternativo, 1σ y 2σ se utilizan para designar los orbitales moleculares formados a partir de los orbitales $1s$ del core de los átomos; con esta notación, los orbitales que estamos considerando se designarán desde 3 a 6. Se ignoran los orbitales formados a partir de los orbitales del core.



14.30 Variación de las energías orbitales de moléculas diatómicas homonucleares a lo largo del Periodo 2. Los símbolos g y u se introducirán posteriormente (Sección 14.6a).



14.31 Diagrama alternativo de niveles de energía de orbitales moleculares para moléculas diatómicas homonucleares. Como se indica en el texto, este diagrama sólo se debería utilizar para moléculas diatómicas hasta el N_2 inclusive.

orbitales moleculares, mientras que, en realidad, los cuatro orbitales atómicos contribuyen conjuntamente a los cuatro orbitales σ. Por consiguiente, no hay ninguna garantía de que se mantenga el orden de energías planteado y, de hecho, se ha hallado experimentalmente (por espectroscopia) y mediante cálculos detallados, que el orden varía a lo largo del Periodo 2 (Fig. 14.30). El orden que se muestra en la Figura 14.31 es el correcto hasta la molécula de N_2, mientras que el de la Figura 14.29 sólo se aplica para las moléculas de O_2 y F_2. El orden relativo está controlado por la separación de los orbitales $2s$ y $2p$ en los átomos, que aumenta a lo largo del grupo. El cambio de orden resultante se produce alrededor del N_2.

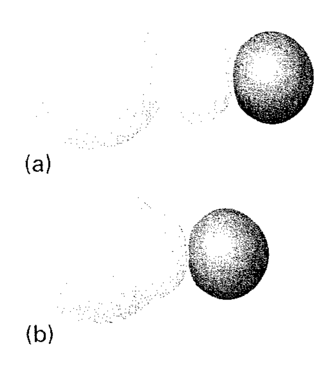
(e) La integral de solapamiento

La extensión en la que dos orbitales atómicos de átomos diferentes se solapan la da la **integral de solapamiento**, S:

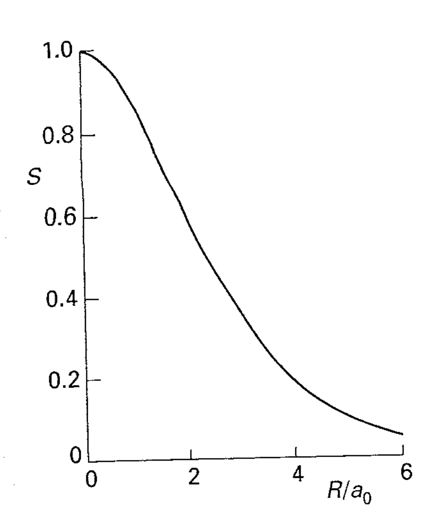
$$S = \int \psi_A^* \psi_B \, d\tau \qquad [18]$$

Si el orbital atómico ψ_A sobre A es pequeño en cualquier lugar en el que el orbital ψ_B es grande, o viceversa, el producto de sus amplitudes es pequeño en todo punto y la integral –la suma de sus productos– también es pequeña (Fig. 14.32). Si ψ_A y ψ_B son simultáneamente elevados en alguna región del espacio, entonces S puede ser elevado. Si los dos orbitales atómicos normalizados son idénticos (p. ej., orbitales $1s$ sobre el mismo núcleo), entonces $S = 1$. En algunos casos, se pueden plantear expresiones simples para las integrales de solapamiento y representar la variación de S con la longitud de enlace (Fig. 14.33). Con este planteamiento se obtiene $S = 0.59$ para los dos H1s en el H_2^+ a la longitud de enlace de equilibrio, que es un valor excesivamente elevado. Los valores típicos para orbitales con $n = 2$ están en el intervalo de 0.2 a 0.3.

Consideremos ahora la configuración en la que un orbital s se superpone a un orbital p_x de un átomo diferente (Fig. 14.34). La integral sobre la región donde el producto de orbitales es positivo se simplifica con la integral sobre la región donde el producto de orbitales es negativo, con lo que la S total vale exactamente cero. Por lo tanto, en esta configuración no existe solapamiento neto entre orbitales s y p_x.



14.32 (a) Cuando dos orbitales están en átomos suficientemente separados, las funciones de onda son pequeñas donde se solapan, de manera que S es pequeña. (b) Cuando los átomos están cerca, ambos orbitales tienen amplitudes significativas donde se solapan y S puede aproximarse a 1. Nótese que S decrecerá de nuevo si los dos átomos se aproximan más de lo que aquí se muestra, debido a que la región de amplitud negativa del orbital p empieza a solaparse con el orbital s. Cuando los centros de los átomos coinciden, $S = 0$.



14.33 Integral de solapamiento, S, entre dos orbitales H1s en función de su separación R.

(f) Las estructuras de las moléculas diatómicas homonucleares

En las Figuras 14.29 y 14.31 se puede observar la disposición de los orbitales atómicos de la capa de valencia de los átomos del Período 2, a izquierda y derecha de los diagramas de niveles de energía de los orbitales moleculares. Las líneas centrales indican las energías de los orbitales moleculares que se pueden formar por solapamiento de orbitales atómicos: a partir de los ocho orbitales de la capa de valencia (cuatro para cada átomo), podemos formar ocho orbitales moleculares. Una vez fijados los orbitales, podemos deducir las configuraciones de las moléculas añadiendo el número apropiado de electrones a los orbitales siguiendo las reglas de llenado progresivo. Las especies aniónicas (como el ion peróxido, O_2^{2-}) necesitan más electrones que la molécula neutra similar; las especies catiónicas (como el O_2^+) necesitan un número menor.

Consideremos el N_2, que posee 10 electrones de valencia. Para esta molécula utilizamos la Figura 14.31. Dos electrones apareados ocupan y llenan el orbital 1σ; los dos siguientes ocupan y llenan el orbital $2\sigma^*$. Aún quedan seis electrones. Hay dos orbitales 1π en los que se pueden colocar cuatro electrones. Los dos últimos se introducen en el orbital 3σ. Por lo tanto, la configuración de estado fundamental del N_2 es $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^2$ y el orden de enlace es $\frac{1}{2}(8-2) = 3$. Este orden de enlace concuerda con la estructura de Lewis de la molécula (:N≡N:) y es coherente con su elevada energía de disociación (942 kJ mol^{-1}).

La configuración electrónica de estado fundamental del O_2, con 12 electrones de valencia, está basada en la Figura 14.29, y es $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^{*2}$. Su orden de enlace es 2. No obstante, de acuerdo con el principio de llenado progresivo, los 2 electrones $2\pi^*$ ocupan diferentes orbitales: uno se colocará en el $2\pi_x^*$ y el otro en el $2\pi_y^*$. Puesto que los electrones están en diferentes orbitales tendrán spines paralelos. Por lo tanto, podemos plantear que una molécula de O_2 tendrá un momento angular de spin neto $S = 1$ y, en el lenguaje introducido en la Sección 13.7, será un estado triplete. Teniendo en cuenta que el spin electrónico es el origen de un momento magnético, podemos ir más lejos y augurar que el oxígeno debería ser paramagnético.[9] Esta previsión, que la teoría del enlace-valencia no establece, ha sido confirmada por los experimentos.

Una molécula de F_2 tiene dos electrones más que una molécula de O_2. Por lo tanto, su configuración será $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^{*4}$ y $b = 1$. Podemos concluir que F_2 es una molécula con un enlace simple, de acuerdo con su estructura de Lewis. El bajo orden de enlace es consistente con su baja energía de disociación (154 kJ mol^{-1}). La hipotética molécula de dineón, Ne_2, tiene dos electrones adicionales: su configuración es $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^{*4} 4\sigma^{*2}$ y $b = 0$. El orden de enlace cero es consistente con la naturaleza monoatómica del Ne.

Ejemplo 14.3 Comparación de las fuerzas de enlace relativas de moléculas e iones

Justificar si es más probable que el N_2^+ tenga una energía de disociación más elevada o más pequeña que el N_2.

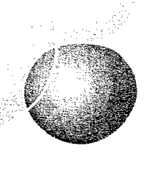
Método Teniendo en cuenta que es más probable que la molécula con el orden de enlace más elevado tenga una energía de disociación mayor, comparar sus configuraciones electrónicas y evaluar sus órdenes de enlace.

Respuesta A partir de la Figura 14.31, las configuraciones y órdenes de enlace son

N_2 $\quad 1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^2 \quad b = 3$

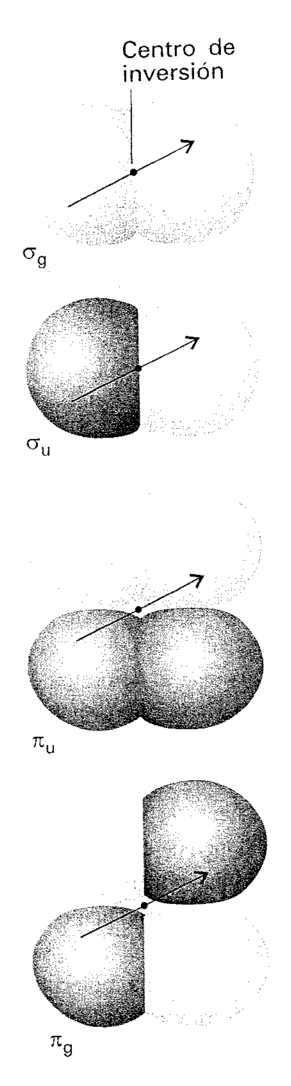
N_2^+ $\quad 1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^1 \quad b = 2\frac{1}{2}$

Debido a que el catión tiene un orden de enlace menor, es de esperar que tenga una energía de disociación menor.



14.34 Un orbital p en la orientación mostrada aquí tiene un solapamiento neto cero ($S = 0$) con el orbital s para todas las separaciones internucleares.

9 Una sustancia paramagnética tiende a moverse en un campo magnético; una sustancia diamagnética tiende a moverse fuera del campo. El paramagnetismo, la propiedad menos común, aparece cuando las moléculas presentan spines electrónicos desapareados. Ambas propiedades serán analizadas con más detalle en la Sección 22.6.



14.35 La paridad de un orbital es par (g) si su función de onda es invariante si experimenta inversión respecto al centro de simetría de la molécula, pero es impar (u) si la función de onda cambia su signo. Las moléculas diatómicas heteronucleares no tienen un centro de inversión, por lo que la clasificación g, u no es pertinente.

Comentario Las energías de disociación experimental son 945 kJ mol^{-1} para el N_2 y 842 kJ mol^{-1} para el N_2^+.

Autoevaluación 14.4 ¿Qué energía de disociación cabe esperar que sea la más elevada, la del F_2 o la del F_2^+?

[F_2^+]

14.6 Más acerca de la notación

Hemos visto cómo identificar los orbitales moleculares en función de sus propiedades de simetría relacionadas con la rotación alrededor del eje internuclear. No obstante, se pueden utilizar también otras características de su simetría para identificarlos. Como ya veremos en capítulos posteriores, estas asignaciones de simetría son útiles para formular reglas de selección en espectroscopia molecular. Las asignaciones de simetría se describen con detalle en el Capítulo 15 y las siguientes consideraciones se amplían allí.

(a) Paridad

Los orbitales moleculares de moléculas diatómicas homonucleares se identifican mediante un subíndice g o u que especifica su **paridad**, término que caracteriza su comportamiento respecto a la inversión. Para decidir la paridad, consideremos cualquier punto de una molécula diatómica homonuclear y anotemos el signo del orbital. Imaginemos entonces un desplazamiento a través de una trayectoria lineal que, partiendo de este punto, pase por el centro de la molécula y alcance un punto situado a la misma distancia hacia el otro lado; este proceso se llama **inversión** y el punto central es el **centro de inversión** (Fig. 14.35). Si en este punto el orbital tiene el mismo signo, se dice que tiene paridad par y se denomina g (de *gerade*, término alemán que significa par). Si el orbital tiene signo opuesto, entonces tiene paridad impar y se denomina u (de *ungerade*, impar). La designación de paridad sólo se aplica a las moléculas diatómicas homonucleares, ya que las moléculas diatómicas heteronucleares (como el HCl) no tienen un centro de inversión.

En la Figura 14.35 podemos ver que un orbital σ enlazante tiene paridad par; por tanto, escribimos σ_g; un orbital σ antienlazante tiene paridad impar y escribimos σ_u. Un orbital π enlazante tiene paridad impar y se designa por π_u y un orbital π antienlazante tiene paridad par y se designa por π_g.[10]

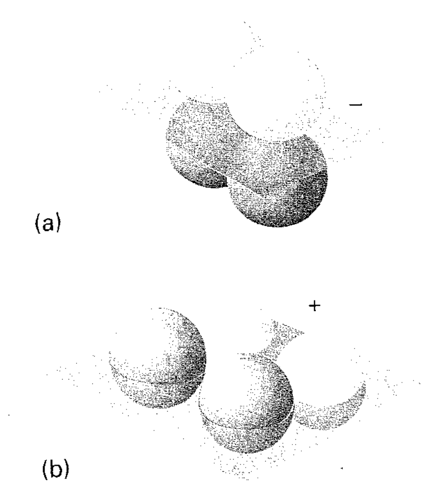
(b) Términos espectrales

Los términos espectrales de moléculas lineales (los análogos a los términos ^2P, etc. para los átomos) se construyen de una forma similar a los de los átomos, pero ahora debemos prestar atención a la componente del momento angular orbital total según el eje internuclear, $\Lambda\hbar$. El valor de $|\Lambda|$ se designa mediante los símbolos Σ, Π, Δ, . . . para $|\Lambda| = 0, 1, 2, \ldots$, respectivamente. Esta simbología es análoga a las S, P, D, . . . utilizadas para los átomos.

El valor de Λ es la suma de los valores de λ para los electrones individuales en la molécula.[11] Un solo electrón en un orbital σ tiene $\lambda = 0$: el orbital es simétricamente cilíndrico y no tiene nodos angulares cuando se mira a lo largo del eje internuclear. Por tanto, si es el único electrón, $\Lambda = 0$ y el término espectral para el H_2^+ es Σ. Como en los átomos, usaremos un superíndice con el valor de $2S + 1$ para designar la multiplicidad del término. En este

10 Para mayor simplicidad, al comparar las moléculas homonucleares y heteronucleares, ignoramos los subíndices de paridad de los orbitales; sin embargo, en un tratamiento más formal se identifican los orbitales como g y u.

11 Vimos en la Sección 14.5d que $\lambda\hbar$ es la componente del momento angular orbital sobre el eje internuclear.



14.36 El ± en un término espectral se refiere a la simetría de un orbital cuando se refleja respecto a un plano que contiene los dos núcleos.

caso, debido a que sólo hay un electrón, $S = s = \frac{1}{2}$ y el término espectral es $^2\Sigma$, un término doblete. La paridad global del término se adjunta como un subíndice a la derecha y (si hay varios electrones) se calcula según

$$g \times g = g \quad u \times u = g \quad u \times g = u \tag{19}$$

(Se pueden generar las reglas interpretando g como +1 y u como −1.) Para el H_2^+, la paridad del único orbital ocupado es g, por lo que el término es también g, y se escribe $^2\Sigma_g$. El término espectral para cualquier molécula diatómica homonuclear de capas cerradas es $^1\Sigma_g$ debido a que el spin es cero (todos los electrones están apareados), no hay momento angular orbital de una capa cerrada, y la paridad global es g.

Un electrón π en una molécula diatómica tiene un momento angular orbital unidad alrededor del eje internuclear ($\lambda = \pm 1$) y, si es el único electrón fuera de una capa cerrada, conduce a un término Π. Si hay dos electrones π (como en el O_2) entonces el término espectral puede ser Σ (si los electrones viajan en direcciones opuestas, como ocurre cuando ocupan diferentes orbitales π, uno con $\lambda = +1$ y el otro con $\lambda = -1$) o Δ (si están viajando en la misma dirección, como ocurre cuando ocupan el mismo orbital π, ambos con $\lambda = +1$, por ejemplo). Para el O_2, los dos electrones π ocupan diferentes orbitales con spines paralelos, por lo que el término fundamental es $^3\Sigma$. La paridad global de la molécula es

$$(\text{capa cerrada}) \times g \times g = g$$

Por lo tanto, el término es $^3\Sigma_g$.

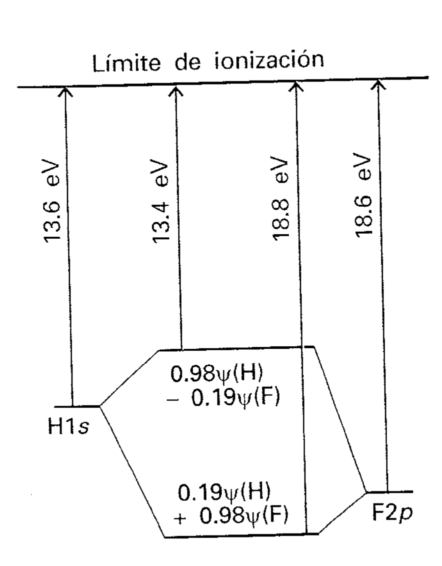
Para términos Σ, un superíndice ± indica el comportamiento de la función de onda molecular bajo reflexión respecto al plano que contenga al núcleo (Fig. 14.36). Si, por conveniencia, pensamos que el O_2 tiene un electrón en $2\pi_x$, que cambia de signo bajo la reflexión respecto al plano *xz* y el otro electrón en $2\pi_y$, que no cambia de signo bajo la reflexión respecto al mismo plano, la simetría de reflexión global es

$$(\text{capa cerrada}) \times (+) \times (-) = (-)$$

y el término espectral global es $^3\Sigma_g^-$. La utilidad de la definición de un símbolo básico será evidente cuando analicemos las reglas de selección espectroscópicas en el Capítulo 17.

14.7 Moléculas diatómicas heteronucleares

Una molécula diatómica heteronuclear es una molécula diatómica formada por átomos de diferentes elementos, como el CO o el HCl. La distribución electrónica en un enlace covalente entre los átomos no está uniformemente compartida debido a que es energéticamente más favorable para el par electrónico estar más cerca de un átomo que del otro. Esta descompensación da un **enlace polar**, un enlace covalente en que el par de electrones no se comparte por un igual por los dos átomos. Por ejemplo, el enlace en el HF es polar, con el par de electrones más próximo al átomo de F. La acumulación del par electrónico cerca del átomo de F provoca que el átomo tenga una carga neta negativa, que se denomina **carga parcial negativa** y se designa por $\delta-$. Sobre el átomo de H aparece la correspondiente **carga parcial positiva**, $\delta+$.



14.37 Niveles de energía de los orbitales atómicos de los átomos de H y de F y los orbitales moleculares que forman.

(a) Enlaces polares

Un enlace polar está formado por dos electrones situados en un orbital de la forma

$$\psi = c_A A + c_B B \tag{20}$$

con coeficientes diferentes. La proporción de orbital atómico *A* en el enlace es $|c_A|^2$ y la de *B* es $|c_B|^2$. Un enlace no polar tiene $|c_A|^2 = |c_B|^2$ y un enlace iónico puro tiene un coeficiente cero (así la especie A^+B^- tendrá $c_A = 0$ y $c_B = 1$). El orbital atómico con la energía menor aporta la mayor contribución al orbital molecular enlazante. En el orbital antienlazante es cierto lo contrario, y la componente dominante proviene del orbital atómico con energía superior.

Tabla 14.4* Electronegatividades de Pauling

Elemento	χ_P
H	2.2
C	2.6
N	3.0
O	3.4
F	4.0
Cl	3.2
Cs	0.79

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos.*

Este comportamiento se puede ilustrar analizando el HF, estimando las energías de los orbitales atómicos a partir de las energías de ionización de los átomos. La forma general de los orbitales moleculares es

$$\psi = c_H\psi_H + c_F\psi_F \tag{21}$$

donde ψ_H es un orbital H1*s* y ψ_F es un orbital F2*p*. El orbital H1*s* está situado 13.6 eV por debajo del cero de energía (protón y electrón separados) y el orbital F2*p* está situado 18.6 eV por debajo del cero de energía (Fig. 14.37). Por consiguiente, el orbital σ enlazante en el HF es mayoritariamente F2*p* y el orbital σ antienlazante es mayoritariamente un orbital de carácter H1*s*. Es más probable encontrar los dos electrones del orbital enlazante en el orbital F2*p*, por lo que hay una carga parcial negativa en el átomo de F y una carga parcial positiva en el átomo de H.

(b) Electronegatividad

La distribución de carga en los enlaces se analiza normalmente en base a la **electronegatividad**, χ (chi), de los elementos implicados. La electronegatividad es un parámetro introducido por Linus Pauling como una medida del poder de un átomo para atraer electrones cuando forma parte de un compuesto. Pauling empleó argumentos de enlace-valencia para sugerir que se podría definir una escala numérica de electronegatividades apropiada en base a las energías de disociación de enlace, *D*, y propuso que la diferencia en electronegatividades se podría expresar como

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.102\,\{D\,(\text{A—B}) - \tfrac{1}{2}[D\,(\text{A—A}) + D\,(\text{B—B})]\}^{1/2} \qquad [22]$$

Las electronegatividades basadas en esta definición se llaman **electronegatividades de Pauling.** En la Tabla 14.4 se recoge una lista de algunas electronegatividades de Pauling. Los elementos más electronegativos son los próximos al flúor y los menos son los más cercanos al cesio. Se observa que, cuanto mayor es la diferencia en electronegatividades, mayor es el carácter polar del enlace. Por ejemplo, la diferencia para el HF es 1.78; un enlace C-H, que normalmente se ve como prácticamente no polar, tiene una diferencia de electronegatividades de 0.51.

El espectroscopista norteamericano R.S. Mulliken propuso una definición alternativa de la electronegatividad. Según su argumentación, es más probable que un elemento sea altamente electronegativo si tiene una energía de ionización elevada (ya que no cederá electrones fácilmente) y una afinidad electrónica elevada (de manera que es energéticamente favorable la captación de electrones). Así, la **escala de electronegatividades de Mulliken** está basada en la definición

$$\chi_M = \tfrac{1}{2}(I + E_{ae}) \qquad [23]$$

donde I es la energía de ionización del elemento y E_{ae} es la afinidad electrónica (Sección 13.4f).[12] Las escalas de Mulliken y Pauling son similares.[13]

(c) El principio variacional

Una forma más sistemática de discutir la polaridad del enlace y hallar los coeficientes de la combinación lineal empleada para construir los orbitales moleculares la proporciona el **principio variacional**:

> **Si se utiliza una función de onda arbitraria para calcular la energía, el valor calculado nunca es menor que la energía verdadera.**

Este principio es la base de todos los cálculos modernos de estructura molecular. La función de onda arbitraria se llama **función de onda de prueba.** El principio implica que, si variamos los coeficientes en la función de onda de prueba hasta que alcancemos la energía más baja (evaluando el valor esperado del hamiltoniano para cada función de onda), los coefi-

12 En esta definición existen ciertas dificultades técnicas relacionadas con el estado electrónico escogido para representar el átomo en un compuesto.

13 Una conversión razonablemente fiable entre ellas es $\chi_P = 1.35\chi_M^{1/2} - 1.37$.

cientes determinados serán los mejores. Probablemente podríamos obtener una energía más baja utilizando una función de onda más complicada (por ejemplo, tomando una combinación lineal de varios orbitales atómicos sobre cada átomo), pero en cualquier caso tendremos el orbital molecular óptimo (energía mínima) que se puede construir a partir del **conjunto de base** escogido, constituido por el conjunto de orbitales atómicos dado.

Se puede ilustrar la validez de este método utilizando la función de onda de prueba de la Ec. 20. Veremos en la *Justificación 14.4* que los coeficientes vienen dados por las soluciones de las dos **ecuaciones seculares**[14]

$$(\alpha_A - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0 \qquad (24)$$
$$(\beta - ES)c_A + (\alpha_B - E)c_B = 0$$

El parámetro α es una **integral de Coulomb**. Se puede interpretar como la energía del electrón situado en A (para α_A) o en B (para α_B) y es negativa. En una molécula diatómica homonuclear, $\alpha_A = \alpha_B$. El parámetro β es una **integral de resonancia** (por razones clásicas). Se anula cuando los orbitales no se solapan y suele ser negativa a las longitudes de enlace de equilibrio.

Justificación 14.4

La función de onda de prueba de la Ec. 20 es real pero no está normalizada ya que en esta situación los coeficientes pueden tomar valores arbitrarios. Por lo tanto, podemos escribir $\psi^* = \psi$ pero no suponer que $\int \psi^2\, d\tau = 1$. La energía de la función de onda de prueba es el valor esperado del operador energía (el hamiltoniano, H, Sección 11.5):

$$E = \frac{\int \psi^* H\psi\, d\tau}{\int \psi^* \psi\, d\tau} \qquad (25)$$

Debemos buscar valores de los coeficientes en la función de onda de prueba que minimicen el valor de E. Éste es un problema estándar de cálculo y se soluciona hallando los coeficientes para los que

$$\frac{\partial E}{\partial c_A} = 0 \qquad \frac{\partial E}{\partial c_B} = 0$$

El primer paso es expresar las dos integrales en función de los coeficientes. El denominador es

$$\int \psi^2\, d\tau = \int (c_A A + c_B B)^2\, d\tau$$
$$= c_A^2 \int A^2\, d\tau + c_B^2 \int B^2\, d\tau + 2c_A c_B \int AB\, d\tau$$
$$= c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S$$

ya que los orbitales atómicos individuales están normalizados y la tercera integral es la integral de solapamiento S (Ec. 18). El numerador es

$$\int \psi H \psi\, d\tau = \int (c_A A + c_B B)\, H\, (c_A A + c_B B)\, d\tau$$
$$= c_A^2 \int AHA\, d\tau + c_B^2 \int BHB\, d\tau + c_A c_B \int AHB\, d\tau$$
$$+ c_A c_B \int BHA\, d\tau$$

Hay algunas integrales complicadas en esta expresión, pero las podremos combinar en los parámetros

$$\alpha_A = \int AHA\, d\tau \qquad \alpha_B = \int BHB\, d\tau \qquad \beta = \int AHB\, d\tau = \int BHA\, d\tau \qquad [26]$$

Entonces

$$\int \psi H \psi\, d\tau = c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta$$

14 El nombre "secular" proviene de la palabra latina que significa edad o generación. El término fue introducido por la astronomía, donde aparecen las mismas ecuaciones relacionadas con pequeñas modificaciones acumulativas de las órbitas planetarias.

La expresión completa para E es

$$E = \frac{c_A^2\alpha_A + c_B^2\alpha_B + 2c_Ac_B\beta}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_Ac_BS} \tag{27}$$

Su mínimo se encuentra por diferenciación con respecto a los dos coeficientes e igualando el resultado a 0. Esto implica un trabajo elemental pero ligeramente tedioso y el resultado final es la Ec. 24.

Para solucionar las ecuaciones seculares para los coeficientes necesitamos conocer la energía E del orbital. Como para cualquier conjunto de ecuaciones simultáneas, las ecuaciones seculares tienen una solución si el **determinante secular**, el determinante de los coeficientes, es cero, es decir, si

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0 \tag{28}$$

Este determinante se desarrolla en una ecuación cuadrática en E (ver Ejemplo 14.4). Sus dos raíces dan la energía de los dos orbitales moleculares enlazante y antienlazante y, de acuerdo con el principio variacional, estas soluciones son las mejores energías para dicho conjunto de base.

Ejemplo 14.4 Búsqueda de las raíces de un determinante secular

Hallar las energías E de los orbitales enlazantes y antienlazantes de una molécula diatómica homonuclear resolviendo la Ec. 28.

Método Necesitamos saber que un determinante 2×2 se desarrolla de la siguiente forma:

$$\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = ad - bc$$

Respuesta Cuando aplicamos la regla para el desarrollo del determinante a la Ec. 28 con $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$, obtenemos

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = (\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0$$

La solución de esta ecuación es

$$E_\pm = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

Autoevaluación 14.5 Hallar los coeficientes correspondientes a estas dos energías

[Ver más adelante; Ec. 30]

Los valores de los coeficientes en la combinación lineal se obtienen resolviendo las ecuaciones seculares de las dos energías obtenidas a partir del determinante secular. La energía más baja da los coeficientes del orbital molecular enlazante, la energía superior da los coeficientes para el orbital molecular antienlazante. En cada caso las ecuaciones seculares dan expresiones para la relación de los coeficientes, por lo que necesitamos una ecuación suplementaria para poder encontrar sus valores individuales. Esta ecuación se obtiene imponiendo la condición de que la mejor función de onda debería estar también normalizada. Esta condición significa que, en el estadio final, se debe garantizar también que

$$\int \psi^2 \, d\tau = c_A^2 + c_B^2 + 2c_Ac_BS = 1 \tag{29}$$

(d) Dos casos simples

Las soluciones completas de los determinantes seculares son muy complejas, incluso para determinantes 2 × 2, pero hay dos casos en los que las raíces se pueden escribir de forma muy simple.

Vimos en el Ejemplo 14.4 y en su Autoevaluación que, cuando los dos átomos son idénticos y podemos escribir que $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$, las soluciones eran

$$E_+ = \frac{\alpha \pm \beta}{1 + S} \qquad c_A = \frac{1}{\{2(1+S)\}^{1/2}} \qquad c_B = c_A \tag{30}$$
$$E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \qquad c_A = \frac{1}{\{2(1-S)\}^{1/2}} \qquad c_B = -c_A$$

En este caso, el orbital enlazante tiene la forma

$$\psi_+ = \frac{A + B}{\{2(1+S)\}^{1/2}} \tag{31a}$$

y el correspondiente orbital antienlazante es

$$\psi_- = \frac{A - B}{\{2(1-S)\}^{1/2}} \tag{31b}$$

de acuerdo con el análisis de las moléculas diatómicas que ya hemos realizado, pero ahora introduciendo la constante de normalización.

El segundo caso simple es el de una molécula diatómica heteronuclear con $S = 0$ (una aproximación común en trabajos elementales). En este caso el determinante secular es

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta \\ \beta & \alpha_B - E \end{vmatrix} = (\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - \beta^2 = 0$$

Las soluciones pueden expresarse en función del parámetro ζ (zeta), con[15]

$$\zeta = \tfrac{1}{2}\arctan\frac{2|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A} \tag{32}$$

y son

$$E_- = \alpha_A - \beta\cot\zeta \qquad \psi_- = -A\,\text{sen}\,\zeta + B\cos\zeta \tag{33}$$
$$E_+ = \alpha_B - \beta\cot\zeta \qquad \psi_+ = A\cos\zeta + B\,\text{sen}\,\zeta$$

Una característica importante que nos revelan estas soluciones es que, al aumentar la diferencia $|\alpha_A - \alpha_B|$, el valor de ζ disminuye.[16] Cuando la diferencia de energía es elevada, las energías de los orbitales moleculares difieren ligeramente de las de los orbitales atómicos, lo que a su vez implica que los efectos enlazantes y antienlazantes son pequeños. Esto es, *los efectos enlazantes y antienlazantes más fuertes se obtienen cuando los dos orbitales que contribuyen tienen energías muy parecidas.* Así, la diferencia en energía entre los orbitales del core y los de valencia nos justifica la omisión de la contribución de los electrones del core al enlace. Los orbitales del core de un átomo tienen una energía similar a los orbitales del core del otro átomo; pero la interacción core-core es prácticamente despreciable debido a que el solapamiento entre ellos (y por consiguiente el valor de β) es demasiado pequeño.

Ejemplo 14.5 Cálculo de los orbitales moleculares de HF

Calcular las funciones de onda y las energías de los orbitales σ en la molécula de HF, tomando $\beta = -1.0$ eV y las siguientes energías de ionización: H1*s:* 13.6 eV, F2*s:* 40.2 eV, F2*p:* 18.6 eV.

15 arctan x es lo mismo que $\tan^{-1} x$.

16 Debido a que $\tan x \approx x$ y $\cot x \approx 1/x$ si $x \ll 1$, cuando $|\alpha_A - \alpha_B| \gg 2|\beta|$ podemos escribir $\zeta \approx |\beta|/(\alpha_B - \alpha_A)$, que implica que $\tan\zeta \approx |\beta|/(\alpha_B - \alpha_A)$ y por consiguiente $\cot\zeta \approx (\alpha_B - \alpha_A)/|\beta|$. Entonces (nótese que $\beta/|\beta| = -1$) las energías de los dos orbitales moleculares son

$$E_- \approx \alpha_B \qquad E_+ \approx \alpha_A$$

Puesto que $\text{sen}\,\zeta \approx \zeta$ y $\cos\zeta \approx 1$ cuando $\zeta \ll 1$, los orbitales son prácticamente A puro y B puro, respectivamente.

Método Puesto que los orbitales F2*p* y H1*s* tienen energías mucho más próximas que los orbitales F2*s* y H1*s*, en una primera aproximación despreciar la contribución del orbital F2*s*. Para emplear la Ec. 33, necesitamos conocer los valores de las integrales de Coulomb α_H y α_F. Puesto que estas integrales representan las energías de los electrones H1*s* y F2*p*, respectivamente, serán aproximadamente iguales a (el negativo de) las energías de ionización de los átomos. Calcular ζ a partir de la Ec. 32 (identificando A con F y B con H) y escribir las funciones de onda empleando la Ec. 33.

Respuesta Utilizar la Figura 14.37. Introduciendo $\alpha_H = -13.6$ eV y $\alpha_F = -18.6$ eV se obtiene tan $2\zeta = 0.40$; por tanto, $\zeta = 10.9°$. Entonces

$$E_- = -13.4 \text{ eV} \qquad \psi = 0.98\psi_H - 0.19\psi_F$$
$$E_+ = -18.8 \text{ eV} \qquad \psi_+ = 0.19\psi_H + 0.98\psi_F$$

Comentario Nótese que el orbital de energía inferior (el de energía −18.8 eV) tiene una composición que es más orbital F2*p* que H1*s* y que para el orbital antienlazante de energía superior ocurre lo contrario.

Autoevaluación 14.6 La energía de ionización del Cl es 13.1 eV; hallar la forma y las energías de los orbitales σ de la molécula de HCl empleando $\beta = -1.0$ eV.

[$E_- = -12.3$ eV, $\psi_- = -0.62\psi_H + 0.79\psi_{Cl}$;
$E_+ = -14.4$ eV, $\psi_+ = 0.79\psi_H + 0.62\psi_{Cl}$]

Orbitales moleculares para sistemas poliatómicos

Los orbitales moleculares de las moléculas poliatómicas se construyen de la misma forma que en una molécula diatómica, con la única diferencia de que utilizaremos más orbitales atómicos para construir los orbitales moleculares. Como para las moléculas diatómicas, los orbitales molecualres poliatómicos se extienden sobre toda la molécula. Un orbital molecular tiene la forma general

$$\psi = \sum_i c_i \psi_i \tag{34}$$

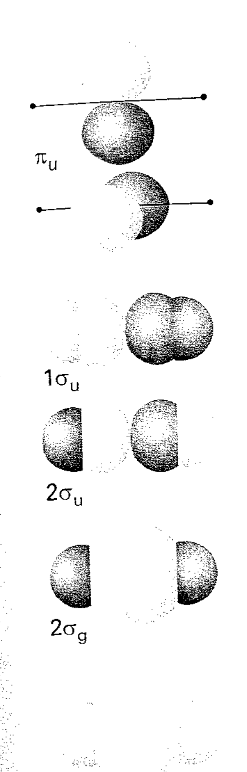
donde ψ_i es un orbital atómico y la suma se extiende sobre todos los orbitales de valencia de todos los átomos en la molécula. Para hallar los coeficientes, se establecen las ecuaciones seculares y el determinante secular, al igual que para las moléculas diatómicas, se resuelven para obtener las energías y posteriormente se introducen estas energías en las ecuaciones seculares para hallar los coeficientes de los orbitales atómicos de cada orbital molecular.

La principal diferencia entre las moléculas diatómicas y las poliatómicas radica en la gran variedad de formas que son posibles: una molécula diatómica es necesariamente lineal, pero una molécula triatómica, por ejemplo, puede ser lineal o angular con un ángulo de enlace característico. Se puede predecir la forma de las moléculas poliatómicas –la especificación de sus longitudes de enlace y de sus ángulos de enlace– calculando la energía total de la molécula para una sucesión de posiciones nucleares e identificando la conformación que corresponde a la energía menor. Sin embargo, se puede obtener más y mejor información sobre las características que controlan la geometría molecular analizando los orbitales y sus energías de una forma más gráfica. Ilustraremos lo que estamos planteando analizando el H_2O, que tiene un ángulo de enlace experimental de 104°.

14.8 Diagramas de Walsh

Los orbitales moleculares del H_2O (y de las moléculas H_2X en general) tienen la forma

$$\psi = c_1\psi_{H_A1s} + c_2\psi_{H_B1s} + c_3\psi_{O2s} + c_4\psi_{O2p_x} + c_5\psi_{O2p_y} + c_6\psi_{O2p_z}$$



14.38 Orbitales moleculares que pueden construirse a partir de los orbitales atómicos H1*s*, O2*s* y O2*p* en una hipotética molécula de H_2O lineal.

Disponemos de seis de estos orbitales (debido a que se construyen a partir de seis orbitales atómicos) y ocho electrones de valencia para colocar en ellos. Consideraremos dos conformaciones hipotéticas de la molécula, la molécula lineal de 180° y la angular de 90°, y comprobaremos cómo se transforman los orbitales moleculares de una forma en los orbitales moleculares de la otra al cambiar el ángulo de enlace de 180° a 90°. Este procedimiento lleva a la construcción de un **diagrama de Walsh**, un diagrama que muestra la variación de la energía orbital con la geometría de la molécula.

(a) Diagrama de Walsh para moléculas H_2X

Los orbitales moleculares de una hipotética molécula HOH lineal se clasifican como σ o como π (Fig. 14.38):

$$\psi_{\sigma_g} = c_1\psi_{O2s} + c_2(\psi_{H_A1s} + \psi_{H_B1s}) \quad \text{(dos orbitales)}$$
$$\psi_{\pi_u} = \psi_{O2p_x}, \psi_{O2p_z} \quad \text{(un orbital cada uno)} \qquad (35)$$
$$\psi_{\sigma_u} = c_3\psi_{O2p_y} + c_4(\psi_{H_A1s} - \psi_{H_B1s}) \quad \text{(dos orbitales)}$$

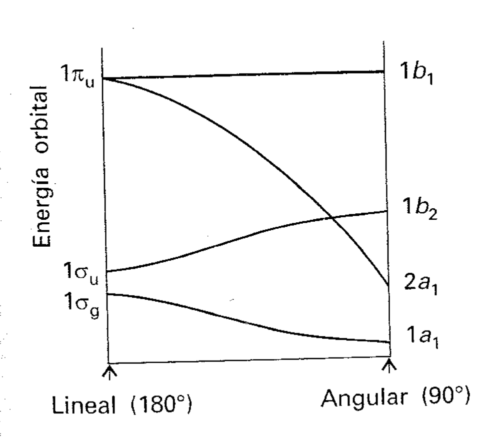
Hemos añadido los identificadores de paridad, pero no nos indican cuáles son enlazantes y cuáles antienlazantes. Así, hay dos orbitales σ_g, uno enlazante (con los dos coeficientes del mismo signo) y otro antienlazante (con los coeficientes de signo opuesto). No hay orbitales de simetría π sobre los átomos de H, por lo que los orbitales O2p_x y O2p_y no forman orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes. Son ejemplos de **orbitales no enlazantes** que no contribuyen directamente al enlace entre los átomos. Los coeficientes en los orbitales moleculares se pueden hallar de la forma usual, estableciendo y solucionando los determinantes seculares y empleando estimaciones de las integrales de Coulomb y de resonancia; en la parte izquierda del diagrama de la Figura 14.39 se muestran las energías de estos orbitales.

Los orbitales moleculares de una hipotética molécula de 90° están formados por los siguientes grupos de orbitales atómicos (Fig. 14.40):

$$\psi_{a_1} = c_1\psi_{O2s} + c_2\psi_{O2p_z} + c_3(\psi_{H_A1s} + \psi_{H_B1s}) \quad \text{(tres orbitales)}$$
$$\psi_{b_1} = \psi_{O2p_x} \qquad (36)$$
$$\psi_{b_2} = c_4\psi_{O2p_y} + c_5(\psi_{H_A1s} - \psi_{H_B1s}) \quad \text{(dos orbitales)}$$

(Los coeficientes son diferentes de los de la Ec. 35.) Ya no podemos clasificar los orbitales como σ o π debido a que esta simbología sólo se aplican cuando hay un eje de simetría; los símbolos que se utilizarán aquí se explicarán en el Capítulo 15 (al igual que la elección de los orbitales que se utilizan para construir cada orbital molecular).[17]

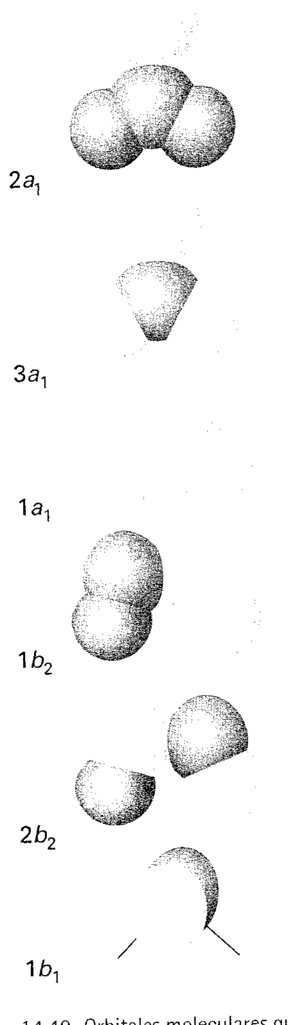
El orbital de energía menor en el H_2O de 90° es uno designado como $1a_1$, que se construye a partir del solapamiento de los orbitales O2*s* y O2p_z con la combinación de orbitales H1*s*: $\psi_{H_A1s} + \psi_{H_B1s}$. La energía del orbital $1a_1$ se incrementa al aumentar el ángulo de enlace, debido en parte a que disminuye el solapamiento débil del enlace H–H y, en parte, a que la pérdida del carácter p_z disminuye el solapamiento con la combinación H–H. La energía del orbital $1b_2$ disminuye debido a que los orbitales H1*s* se mueven hacia una posición mejor para poder solaparse con el orbital O2p_y; también se reduce su débil solapamiento H–H antienlazante. El cambio más importante lo experimenta el orbital $2a_1$. Este orbital molecular es básicamente un orbital O2*s* en la molécula de 90°, pero se correlaciona con un orbital O2p_z puro en la molécula de 180°. Por consiguiente, muestra un fuerte incremento de la energía al aumentar el ángulo de enlace. El orbital $1b_1$ es un orbital O2*p* no enlazante perpendicular al plano de la molécula en la molécula de 90° y permanece no enlazante en la molécula lineal, por lo que su energía apenas cambia con el ángulo.



14.39 Diagrama de Walsh para el H_2O. Las energías de la molécula lineal se muestran a la izquierda (ver Fig. 14.38 para sus composiciones) y las de la molécula de 90° a la derecha (ver Fig. 14.40). La molécula real tiene un ángulo de enlace de 104°.

17 Como se indicó al principio, la característica principal de la teoría del orbital molecular es la formación de orbitales moleculares a partir de todos los orbitales atómicos disponibles que tengan la simetría apropiada, de manera que las combinaciones lineales recogidas arriba se pueden considerar como la agrupación de orbitales atómicos en diferentes clases de simetría. Este agrupamiento será objeto de estudio en el Capítulo 15.

La ocupación del orbital $2a_1$ determina si la molécula de H_2O está o no flexionada. Este orbital tiene un marcado carácter O2*s* en la molécula flexionada pero no en la molécula lineal por lo que, cuando está ocupado, se alcanza una energía total menor si la molécula está flexionada. Por lo tanto, la forma adoptada por una molécula de H_2O depende del número de electrones que ocupen los orbitales.



14.40 Orbitales moleculares que se pueden construir a partir de los orbitales atómicos H1*s*, O2*s* y O2*p* en una hipotética molécula de H_2O de 90°.

Ejemplo 14.6 Uso del diagrama de Walsh para predecir una forma

Predecir la forma de la molécula de H_2O a partir del diagrama de Walsh.

Método Escoger un ángulo de enlace intermedio en el eje de abcisas del diagrama del H_2O de la Figura 14.39 y colocar ocho electrones. Analizar si se puede disminuir la energía modificando el ángulo de enlace. Para ello, estudiar el efecto que produce un cambio en el ángulo de enlace sobre las energías de los orbitales ocupados.

Respuesta La configuración resultante es $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 1b_1^2$. El orbital $2a_1$ está ocupado, por lo que cabe esperar que la molécula no lineal tenga una energía inferior a la molécula lineal.

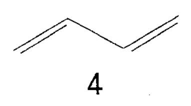
Autoevaluación 14.7 Predecir la forma de la molécula de BeH_2.

[Lineal]

14.9 La aproximación Hückel

En su evolución, la teoría del orbital molecular se ha aplicado a moléculas grandes y a agregados extensos de átomos, como los materiales sólidos. En primer lugar analizaremos las **moléculas conjugadas**, en las que hay una alternancia de enlaces dobles y simples a lo largo de una cadena de átomos de carbono.

Aunque la clasificación de un orbital como σ o como π es estrictamente válida sólo en moléculas lineales, también se utiliza para designar la simetría *local* con respecto a un eje de un enlace A-B dado. Además, en moléculas no lineales, no hay momento angular alrededor del eje del enlace: el orbital π es una onda estacionaria (real) con una densidad electrónica a cada lado del plano molecular local.



4

Se puede construir el diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares π de moléculas conjugadas utilizando un conjunto de aproximaciones sugeridas por Erich Hückel en 1931. En su aproximación, los orbitales π se tratan de forma separada a los orbitales σ y estos últimos forman una red rígida que determina la forma general de la molécula. Todos los átomos de C se tratan de forma idéntica, por lo que todas las integrales de Coulomb α de los orbitales atómicos que contribuyen a los orbitales π se consideran iguales. Por ejemplo, en el eteno, se considera que los enlaces σ están fijos y nos concentramos en hallar las energías de único enlace π y de su acompañante antienlazante. En el butadieno (4), la red σ se considera fija y nos concentramos en encontrar los orbitales π extendidos a lo largo de los cuatro átomos de C.

(a) El determinante secular

Expresamos los orbitales π como LCAO de los orbitales C2*p* que están situados perpendicularmente al plano molecular. En el eteno escribiremos

$$\psi = c_A A + c_B B \tag{37}$$

y en el butadieno

$$\psi = c_A A + c_B B + c_C C + c_D D \tag{38}$$

siendo *A* un orbital C2*p* sobre el átomo A, y así sucesivamente. Posteriormente, los coeficientes óptimos y sus energías se encuentran aplicando el principio variacional, tal como se

explicó en la Sección 14.7c. Esto es, tenemos que solucionar el determinante secular que, en el caso del eteno, es la Ec. 28, con $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$.

El determinante para el butadieno es similar, pero contribuyen más átomos y, al estar a distinta distancia de cada uno de los otros, tendrán diferentes integrales de solapamiento y de resonancia:

Eteno:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \tag{39}$$

Butadieno:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta_{AB} - ES_{AB} & \beta_{AC} - ES_{AC} & \beta_{AD} - ES_{AD} \\ \beta_{BA} - ES_{BA} & \alpha - E & \beta_{BC} - ES_{BC} & \beta_{BD} - ES_{BD} \\ \beta_{CA} - ES_{CA} & \beta_{CB} - ES_{CB} & \alpha - E & \beta_{CD} - ES_{CD} \\ \beta_{DA} - ES_{DA} & \beta_{DB} - ES_{DB} & \beta_{DC} - ES_{DC} & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \tag{40}$$

Las raíces del determinante del eteno se pueden hallar muy fácilmente (son las mismas que las del Ejemplo 14.4). Sin embargo, las raíces del determinante del butadieno, obviamente, serán difíciles de hallar mediante cálculos elementales. En un cálculo moderno se podrían incluir todas las integrales de resonancia y de solapamiento, pero se puede obtener muy fácilmente una idea del diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares introduciendo las **aproximaciones Hückel** siguientes:

1. Todas las integrales de solapamiento se consideran cero.
2. Todas las integrales de resonancia entre átomos no vecinos se consideran cero.
3. Las restantes integrales de resonancia se consideran iguales (a β).

Obviamente, estas aproximaciones son muy severas, pero como mínimo nos permiten calcular un esquema general de los niveles de energía de los orbitales moleculares con muy poco trabajo. Las suposiciones llevan a la siguiente estructura del determinante secular:

1. Todos los elementos diagonales: $\alpha - E$.
2. Los elementos no diagonales entre átomos vecinos: β.
3. El resto de elementos: 0.

(b) El eteno y los orbitales frontera

Para el eteno, la aproximación Hückel conduce a

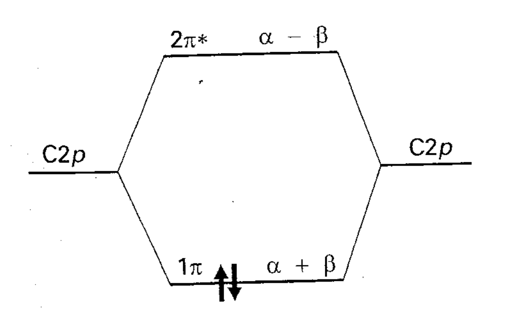
$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = (\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0 \tag{41}$$

Las raíces de la ecuación son

$$E_{\pm} = \alpha \pm \beta \tag{42}$$

El signo + corresponde a una combinación enlazante (β es negativo) y el signo − corresponde a una combinación antienlazante (Fig. 14.41).[18] El principio de llenado progresivo conduce a la configuración $1\pi^2$, debido a que cada átomo de carbono aporta un electrón al sistema π. También podemos estimar la energía de excitación $\pi^* \leftarrow \pi$ ($2|\beta|$). La constante β se deja a menudo como un parámetro de ajuste; un valor aproximado del solapamiento de los enlaces π (C2*p*, 2*p*) es del orden de −75 kJ mol^{-1}, que corresponde a −0.8 eV.

El **orbital molecular ocupado de mayor energía** en el eteno, su HOMO, es el orbital 1π; el **orbital molecular desocupado de menor energía**, su LUMO, es el orbital $2\pi^*$. Estos dos orbitales constituyen los **orbitales frontera** de la molécula. Los orbitales frontera son im-



14.41 Niveles de energía de los orbitales moleculares Hückel del eteno. Dos electrones ocupan el orbital π inferior.

18 Para ver el efecto de omitir el solapamiento, compárese el resultado obtenido aquí con la Ec. 30.

portantes debido a que son los principales responsables de muchas de las propiedades químicas y espectroscópicas de la molécula.

(c) *El butadieno y la energía de enlace de los electrones π*

Para el butadieno, la aproximación da lugar al siguiente determinante

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (43)$$

Ejemplo 14.7 Obtención de las raíces de un determinante

Encontrar las raíces del determinante secular del butadieno.

Método Un determinante 4×4 se desarrolla en una serie de pasos similares a los utilizados con el determinante 2×2 tratado en el Ejemplo 14.4. Después del desarrollo, los términos se agrupan para dar un polinomio en E, que se iguala a 0 y se resuelve para E. Un determinante 4×4 se desarrolla en una ecuación de orden cuatro, pero veremos que se puede expresar como una ecuación cuadrática que se puede resolver por métodos elementales.

Respuesta

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix}$$

$$= (\alpha - E)\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} - \beta \begin{vmatrix} \beta & \beta & 0 \\ 0 & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix}$$

$$= (\alpha - E)^2 \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} - \beta(\alpha - E)\begin{vmatrix} \beta & \beta \\ 0 & \alpha - E \end{vmatrix}$$

$$- \beta^2 \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} + \beta^2 \begin{vmatrix} 0 & \beta \\ 0 & \alpha - E \end{vmatrix}$$

$$= (\alpha - E)^4 - (\alpha - E)^2\beta^2 - (\alpha - E)^2\beta^2 - (\alpha - E)^2\beta^2 + \beta^4$$

$$= (\alpha - E)^4 - 3(\alpha - E)^2\beta^2 + \beta^4 = 0$$

Con $x = (\alpha - E)^2/\beta^2$, el determinante desarrollado tiene la forma de una ecuación cuadrática

$$x - 3x + 1 = 0$$

Las raíces son $x = 2.62$ y 0.38. Por lo tanto, las energías de los cuatro LCAO-MO son

$$E = \alpha \pm 1.62\beta, \quad \alpha \pm 0.62\beta$$

Autoevaluación 14.8 Escribir y desarrollar el determinante secular del ciclobutadieno.

[Ver Ejemplo 14.8 más adelante]

Hemos visto en el Ejemplo 14.7 que las energías de los cuatro LCAO-MO son

$$E = \alpha \pm 1.62\beta, \quad \alpha \pm 0.62\beta \qquad (44)$$

Estos orbitales y sus energías están representados en la Figura 14.42. Nótese que, al aumentar el número de nodos internucleares, aumenta la energía del orbital. Hay cuatro electrones para

4π* $\alpha - 1.62\beta$
3π* $\alpha - 0.62\beta$
C2p
2π $\alpha + 0.62\beta$
1π $\alpha + 1.62\beta$

14.42 Niveles de energía de los orbitales moleculares Hückel del butadieno y la vista superior de los correspondientes orbitales π. Los cuatro electrones p (uno aportado por cada C) ocupan los dos orbitales π inferiores. Nótese que los orbitales están deslocalizados.

colocar, por lo que la configuración del estado fundamental será $1\pi^2 2\pi^2$. Los orbitales frontera del butadieno son el orbital 2π (el HOMO, que es altamente enlazante) y el orbital 3π (el LUMO, que es altamente antienlazante). "Altamente" enlazante significa que un orbital posee interacciones enlazante y antienlazante con varios vecinos, pero predominan los efectos enlazantes. "Altamente" antienlazante significa que predominan los efectos antienlazantes.

Un punto importante surge cuando calculamos la **energía de enlace de los electrones** π total, E_π, la suma de las energías de cada electrón π, y la comparamos con la que hallamos para el eteno. En el etenos la energía total es

$$E_\pi = 2\,(\alpha + \beta) = 2\alpha + 2\beta$$

En el butadieno es

$$E_\pi = 2\,(\alpha + 1.62\beta) + 2\,(\alpha + 0.62\beta) = 4\alpha + 4.48\beta$$

Por tanto, la energía de la molécula de butadieno es inferior en 0.48β (cerca de -36 kJ mol^{-1}) a la suma de los dos enlaces π individuales. Esta estabilización extra de un sistema conjugado se llama la **energía de deslocalización**.

Ejemplo 14.8 Estimación de la energía de deslocalización

Utilizar la aproximación Hückel para encontrar las energías de los orbitales π del ciclobutadieno y estimar su energía de deslocalización.

Método Establecer el determinante secular utilizando la misma base que para el butadieno, pero tener en cuenta que los átomos A y D son ahora vecinos. Resolver las raíces de la ecuación secular y evaluar la energía total del enlace π. Para la energía de deslocalización, sustraer de la energía total del enlace π las energías de los dos enlaces π.

Respuesta El determinante secular es

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

Este determinante se desarrolla según

$$x\,(x - 4) = 0 \qquad x = \left(\frac{\alpha - E}{\beta}\right)^2$$

Las soluciones son $x = 0$ y $x = 4$, por lo que las energías de los orbitales son

$$E = \alpha + 2\beta, \quad \alpha, \quad \alpha, \quad \alpha - 2\beta$$

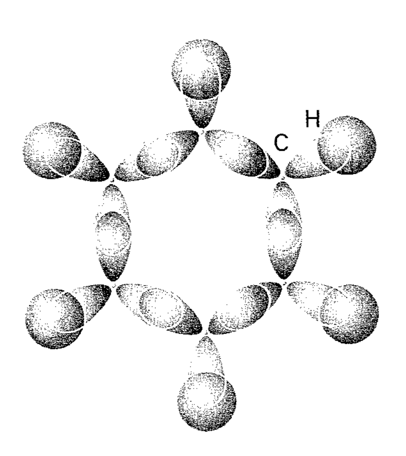
Hay que colocar cuatro electrones. Dos ocupan el orbital inferior (de energía $\alpha + 2\beta$), y otros dos ocupan los dos orbitales doblemente degenerados (de energía α). Por lo tanto, la energía total es $4\alpha + 4\beta$. Los dos enlaces π aislados tienen una energía $4\alpha + 4\beta$; por lo tanto, en este caso, la energía de deslocalización es nula.

Autoevaluación 14.9 Repetir el cálculo para el benceno.

[Próxima subsección]

(d) El benceno y la estabilidad aromática

El ejemplo más notable de la estabilidad extra que confiere la deslocalización es el benceno y las moléculas aromáticas basadas en su estructura. El benceno se expresa a menudo en



14.43 La red σ se forma por el solapamiento de los híbridos Csp^2, que se ajusta a una disposición hexagonal sin deformación.

una mezcla de términos de enlace-valencia y de orbital molecular, utilizando normalmente un lenguaje de enlace-valencia para su red σ y un lenguaje de orbital molecular para describir a sus electrones π.

Analicemos primero la componente de enlace-valencia. Podemos considerar que los seis átomos de C son híbridos sp^2, con un único orbital perpendicular $2p$ no hibridado. Un átomo de H se enlaza mediante un solapamiento (Csp^2, H1s) a cada átomo de carbono y los restantes orbitales híbridos se solapan para dar un hexágono regular de átomos (Fig. 14.43). El ángulo interno de un hexágono regular es de 120°, por lo que la hibridación sp^2 es la ideal para formar los enlaces σ. Vemos que la forma hexagonal del benceno permite enlaces σ sin deformación.

Consideremos ahora la componente de orbital molecular de la descripción. Los seis orbitales C2p se solapan entre sí para dar seis orbitales π que se extienden por todo el anillo. Sus energías se calculan según la aproximación Hückel resolviendo el determinante secular

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (45)$$

Cuando el determinante se desarrolla igual que en el Ejemplo 14.7, las raíces se obtienen fácilmente

$$E = \alpha \pm 2\beta, \quad \alpha \pm \beta, \quad \alpha \pm \beta \qquad (46)$$

como se muestra en la Figura 14.44. Los orbitales tienen unos identificadores de simetría que se explicarán en el Capítulo 15. Nótese que el orbital de menor energía es enlazante entre todos los átomos vecinos, el orbital de energía superior es antienlazante entre cada par de vecinos y los orbitales intermedios son una mezcla de carácter enlazante, no enlazante y antienlazante entre los átomos adyacentes.

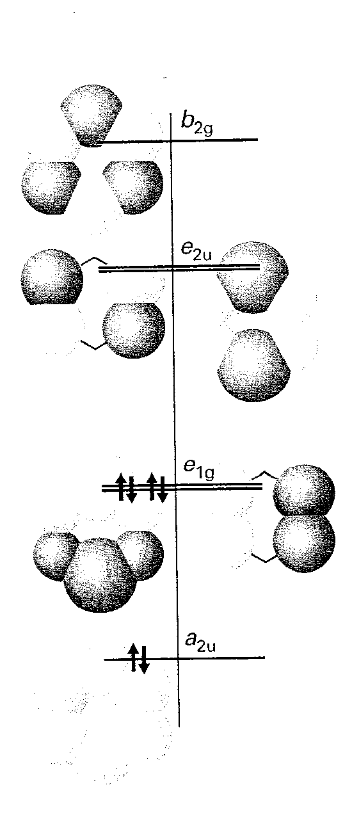
Aplicaremos ahora el principio de llenado progresivo al sistema π. Hay seis electrones para colocar (uno para cada átomo de C), por lo que los tres orbitales más bajos (a_{2u} y el par doblemente degenerado e_{1g}) están completamente ocupados, dando la configuración de estado fundamental $a_{2u}^2 e_{1g}^4$. Un punto significativo es que sólo están ocupados los orbitales moleculares con carácter enlanzante.

La energía π del benceno es

$$E_\pi = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta$$

Si ignoramos la deslocalización y suponemos que la molécula tiene tres enlaces π aislados, se podría atribuir una energía electrónica π de sólo $3(2\alpha + 2\beta) = 6\alpha + 6\beta$. Así, la energía de deslocalización es $2\beta \approx -150$ kJ mol^{-1}, que es bastante mayor que la del butadieno.

Este análisis sugiere que la estabilidad aromática proviene principalmente de dos contribuciones. Primero, la forma del hexágono regular es ideal para la formación de los orbitales σ fuertes: la red σ se relaja sin deformación. Segundo, los orbitales π son capaces de alojar todos los electrones en los orbitales enlazantes y la energía de deslocalización es elevada.



14.44 Orbitales Hückel del benceno y sus correspondientes niveles de energía. Los símbolos de simetría se introducen en el Capítulo 15. El carácter enlazante y antienlazante de los orbitales deslocalizados refleja el número de nodos entre los átomos. En el estado fundamental, solamente los orbitales enlazantes netos están ocupados.

(e) Métodos semiempíricos y ab-initio

Las técnicas modernas de cálculo de la estructura electrónica molecular se han alejado de forma considerable de las técnicas que hemos estado describiendo, aunque mantienen planteamientos similares a los utilizados en estos métodos más elementales. En el cálculo se continúa expresando los orbitales moleculares como combinaciones lineales de los orbitales atómicos, estableciendo determinantes seculares en los que aparecen varias integrales, hallando sus raíces y resolviendo las ecuaciones seculares para los coeficientes. Sin embargo, la diferencia principal radica en la introducción de la repulsión electrón-electrón en el cálculo de la energía y la

búsqueda de soluciones autoconsistentes, de forma muy parecida a la aplicada para los átomos (Sección 13.5). Hay dos estrategias básicas para el cálculo. En los **métodos semiempíricos** muchas de las integrales se estiman a partir de datos espectroscópicos o propiedades físicas, como las energías de ionización, y usando una serie de reglas para hacer algunas integrales iguales a cero. En los **métodos *ab-initio***, se intenta calcular todas las integrales que aparecen en el determinante secular. Ambos procedimientos precisan de una gran potencia de cálculo computacional lo que ha llevado a que, junto con los analistas de criptogramas y meteorólogos, los químicos teóricos estén entre los mayores usuarios de los ordenadores más rápidos.

El método de Hückel es un ejemplo primitivo de un procedimiento semiempírico: todas las propiedades de un sistema π se expresan en función de dos parámetros α y β y todas las integrales de solapamiento se igualan a cero. En un procedimiento más sofisticado, se escriben los orbitales π como combinación lineal de orbitales atómicos, pero se utiliza el hamiltoniano completo, incluyendo las repulsiones electrón-electrón proporcionales a $1/r_{ij}$. Además, hay que asegurar también que las funciones de onda multielectrónicas (el producto de los orbitales moleculares individuales ocupados) satisfagan el principio de Pauli. Si aplicamos todo esto, el determinante secular resultante incluye integrales de la forma

$$(AB|CD) = \int A(1)\,B(1)\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\right) C(2)\,D(2)\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2 \qquad (47)$$

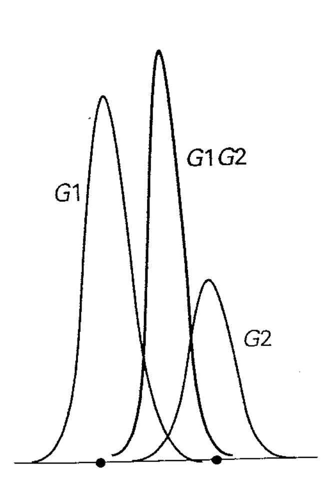
donde A, B, C y D son orbitales atómicos que en general pueden estar centrados en núcleos diferentes. Se puede apreciar que, si se usan varias docenas de orbitales atómicos para construir los orbitales moleculares, tendremos decenas de miles de integrales de esta forma para evaluar.

Una aproximación drástica es la llamada **omisión completa del solapamiento diferencial** (CNDO, del inglés *complete neglect of differential overlap*), en la que todas las integrales se consideran nulas excepto si A y B son los mismos orbitales centrados en el mismo núcleo y ocurre lo mismo con C y D. Las integrales que quedan se ajustan hasta que los niveles de energía concuerden con los experimentales. Los métodos semiempíricos más recientes introducen planteamientos menos draconianos sobre el tipo de integrales a ignorar, pero todos ellos son descendientes de la primitiva técnica CNDO. Estos procedimientos son ahora fácilmente asequibles en paquetes de *software* comercial que se pueden utilizar con un conocimiento rudimentario del método de cálculo. Los paquetes disponen también de sofisticadas opciones gráficas que nos permiten analizar las formas de los orbitales y la distribución de la carga eléctrica en las moléculas. Esto último es importante, por ejemplo, cuando se evalúa la probabilidad de que una determinada molécula puede enlazarse a un centro activo en una enzima. Tales estudios pueden reducir enormemente el tiempo y costo de la investigación de compuestos con potencial actividad farmacológica.

Están disponibles también paquetes comerciales para cálculos *ab-initio*. Aquí el problema es evaluar tan eficientemente como sea posible miles de integrales. Esta tarea se facilita enormemente si se expresan los orbitales atómicos utilizados en las LCAO como combinaciones lineales de orbitales gaussianos. Un **orbital de tipo gaussiano** (GTO) es una función de la forma $e^{-\alpha r^2}$. La ventaja de los GTO sobre los orbitales correctos (que son proporcionales a e^{-r}) es que el producto de dos funciones gaussianas es también una función gaussiana que está situada entre los centros de las dos funciones de partida (Fig. 14.45). De esta forma, las integrales de cuatro centros similares a las de la Ec. 47 se convierten en integrales de dos centros de la forma

$$(AB|CD) = \int X(1)\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\right) Y(2)\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2 \qquad (48)$$

donde X es una gaussiana correspondiente al producto AB e Y es la correspondiente gaussiana del producto BD. Integrales de esta forma son mucho más fáciles y más rápidas de evaluar numéricamente que las integrales originales de cuatro centros. Aunque se han de emplear más GTO para simular los orbitales atómicos, hay un aumento global en la velocidad de los cálculos.



14.45 El producto de dos funciones gaussianas (las curvas verdes) es otra función gaussiana localizada entre las dos gaussianas contribuyentes.

14.10 Teoría de bandas de los sólidos

El caso extremo de deslocalización es un sólido, en el que los átomos están situados en una disposición tridimensional y contribuyen a la dispersión del enlace a través de todo el cristal. La dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura permite distinguir dos tipos de sólidos:

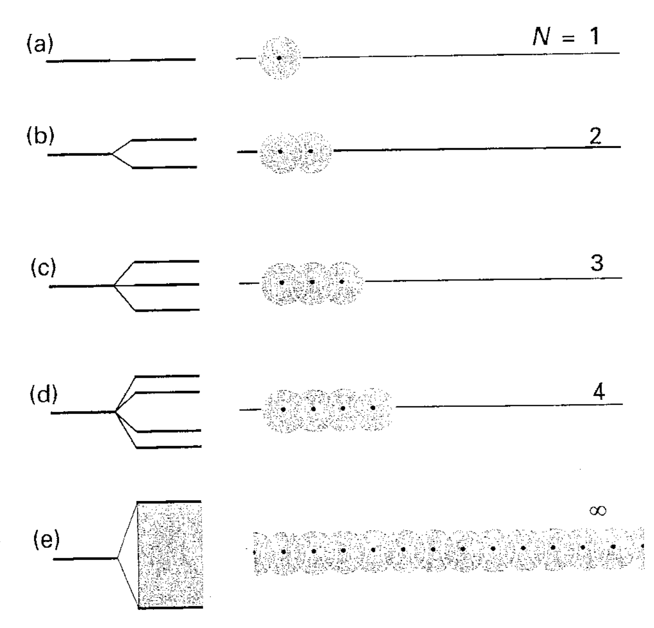
> Un **conductor metálico** es una sustancia cuya conductividad decrece al aumentar la temperatura.
> Un **semiconductor** es una sustancia cuya conductividad se incrementa al aumentar la temperatura.

Generalmente, un semiconductor tiene una conductividad más baja que la típica de los metales, pero la magnitud de la conductividad no es un buen criterio para diferenciarlos. Los semiconductores con conductividades eléctricas bajas se suelen clasificar como **aislantes**. Utilizaremos este término, pero hay que tener en cuenta que es más por conveniencia que porque tenga una importancia fundamental.

Consideraremos un sólido unidimensional, formado por una única e infinitamente larga línea de átomos, cada uno con un orbital *s* disponible para formar orbitales moleculares. Podemos construir los LCAO-MO del sólido añadiendo los *N* átomos sucesivamente a una línea y, posteriormente, obtener la estructura electrónica utilizando el principio de llenado progresivo.

(a) Formación de bandas

Un átomo contribuye con un orbital *s* de una cierta energía (Fig. 14.46). Cuando un segundo átomo se acerca se solapa con el primero y forma un orbital enlazante y uno antienlazante. El tercer átomo se solapa con su vecino más próximo (y sólo ligeramente con el siguiente vecino) y a partir de estos tres orbitales atómicos se forman tres orbitales moleculares: uno es completamente enlazante, uno completamente antienlazante y el orbital intermedio es no enlazante entre vecinos. El cuarto átomo conduce a la formación de un cuarto orbital molecular. En este punto, podemos empezar a ver que el efecto general producido al acercar sucesivos átomos es la ampliación del intervalo de energías cubierto por los orbitales moleculares y también la incorporación de más y más orbitales (uno más por cada átomo) al in-



14.46 Formación de una banda de *N* orbitales moleculares por adiciones sucesivas de *N* átomos a la línea. Nótese que la banda sigue siendo de anchura finita cuando $N \to \infty$ y, aunque parezca continua, está formada por *N* orbitales diferentes.

tervalo de energías. Al añadir N átomos a la línea, aparecen N orbitales moleculares que cubren una banda de energías de anchura finita y el determinante secular Hückel es

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (49)$$

donde β es ahora la integral de resonancia (s, s). La teoría de determinantes aplicada a este ejemplo simétrico (técnicamente un "determinante trigonal") conduce a la siguiente expresión para las raíces:

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \qquad k = 1, 2, \ldots, N \qquad (50)$$

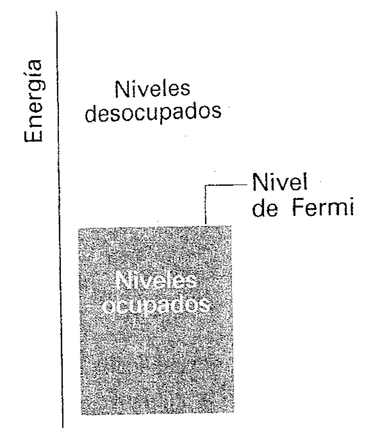
Cuando N es infinitamente elevado, la diferencia entre niveles de energía vecinos (las energías correspondientes a k y $k + 1$) es infinitamente pequeña, pero la banda aún tiene una anchura global finita:

$$E_N - E_1 \rightarrow 4\beta \text{ cuando } N \rightarrow \infty \qquad (51)$$

Podemos pensar que esta banda está formada por N orbitales moleculares diferentes, con el orbital de menor energía ($k = 1$) completamente enlazante y el orbital de energía más elevada ($k = N$) completamente antienlazante entre átomos adyacentes (Fig. 14.47). Bandas similares se forman en los sólidos tridimensionales.

La banda formada por el solapamiento de orbitales s se llama **banda s**. Si los átomos tienen orbitales p disponibles, el mismo procedimiento conduce a una **banda p** (como se muestra en la mitad superior de la Fig. 14.47). Si los orbitales atómicos p están situados a energías superiores que los orbitales s, la banda p estará situada por encima de la banda s y

14.47 El solapamiento de orbitales s da lugar a una banda s y el solapamiento de orbitales p da lugar a una banda p. En este caso, los orbitales s y p de los átomos están suficientemente separados para que exista una separación entre bandas. En muchos casos, la separación es menor y las bandas se solapan.



14.48 Cuando N electrones ocupan una banda de N orbitales, sólo está medio ocupada y los electrones cerca del nivel de Fermi (el superior de los niveles ocupados) son móviles.

deberá existir una **separación de bandas** *(gap)*, un intervalo de energías que no corresponde a ningún orbital.

(b) Ocupación de los orbitales a $T = 0$

Consideremos ahora la estructura electrónica de un sólido formado por átomos capaces de contribuir con un electrón (por ejemplo, los metales alcalinos). Hay N orbitales atómicos y, por lo tanto, N orbitales moleculares colocados dentro de una banda aparentemente continua. Hay N electrones para colocar.

A $T = 0$, sólo los $\frac{1}{2}N$ orbitales moleculares más bajos están ocupados (Fig. 14.48) y el HOMO se llama **nivel de Fermi**. Sin embargo, a diferencia de las moléculas discretas que hemos considerado anteriormente, existen orbitales vacíos con energías muy próximas al nivel de Fermi, por lo que apenas se requiere energía para excitar los electrones más elevados. Por lo tanto, algunos de los electrones son móviles y dan lugar a la conductividad eléctrica.

(c) Ocupación de los orbitales a $T > 0$

A temperaturas superiores al cero absoluto, los electrones pueden ser excitados por el movimiento térmico de los átomos. La población, P, de los orbitales viene dada por la **distribución de Fermi-Dirac**, una versión de la distribución de Boltzmann que tiene en cuenta el efecto del principio de Pauli:

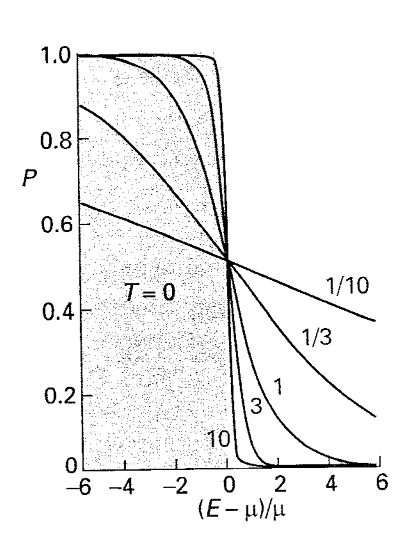
$$P = \frac{1}{e^{(E-\mu)/kT} + 1} \tag{52}$$

La magnitud μ es el **potencial químico**, que en este contexto es la energía del nivel para el que $P = \frac{1}{2}$ (nótese que el potencial químico varía al cambiar la temperatura). La forma de la distribución de Fermi-Dirac se muestra en la Figura 14.49. Para energías muy superiores a μ, el 1 del denominador se puede despreciar resultando

$$P \approx e^{-(E-\mu)/kT} \tag{53}$$

Ahora, la población se parece a la distribución de Boltzmann, disminuyendo exponencialmente al aumentar la energía. Cuanto más elevada sea la temperatura, más larga será la cola exponencial.

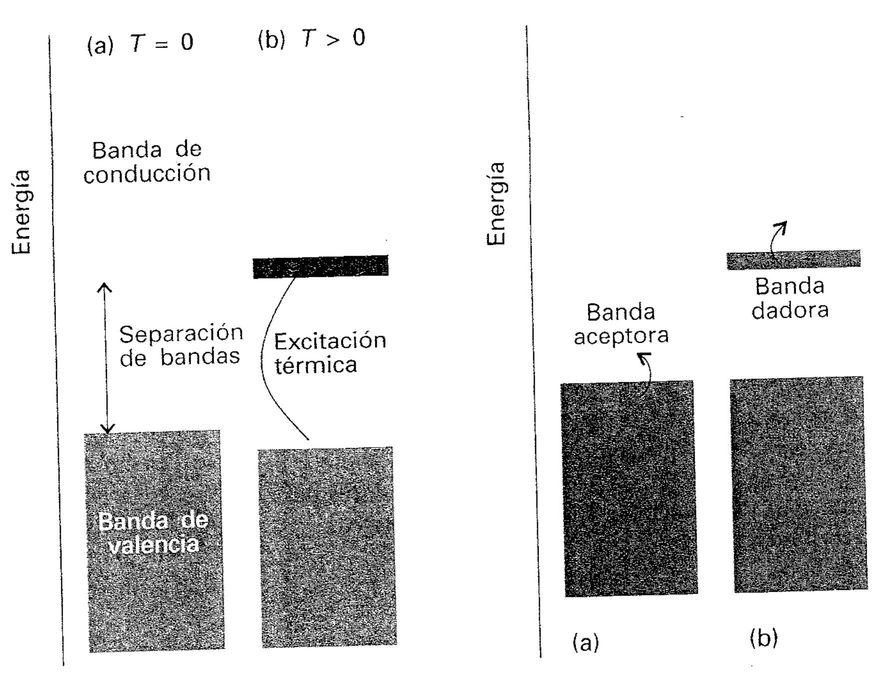
La conductividad eléctrica de un sólido metálico disminuye al aumentar la temperatura aunque se exciten más electrones hacia orbitales vacíos. Esta aparente paradoja se resuelve si se tiene en cuenta que el incremento de temperatura hace que el movimiento térmico de los átomos sea más intenso, de forma que son más probables las colisiones entre los electrones móviles y un átomo. Esto es, los electrones son desplazados fuera de sus trayectorias a través del sólido y serán menos eficientes en el transporte de carga.



14.49 Distribución de Fermi-Dirac que proporciona la población de los niveles a la temperatura T. La cola de energía elevada decae exponencialmente hacia cero. Las curvas se identifican con el valor de μ/kT. La región gris muestra la ocupación de los niveles a $T = 0$.

(d) Aislantes y semiconductores

Si cada átomo suministra dos electrones, $2N$ electrones llenaran los N orbitales de la banda *s*. El nivel de Fermi estará ahora situado en la parte superior de la banda (a $T = 0$) y habrá una separación antes del comienzo de la próxima banda (Fig. 14.50). Al aumentar la temperatura, la cola de la distribución de Fermi-Dirac se extiende por toda la separación y los electrones ocupan los orbitales vacíos de la banda superior. Ahora serán móviles y el sólido será un conductor eléctrico. De hecho, el sólido es un semiconductor, debido a que la conductividad eléctrica depende del número de electrones que son promocionados a través de la separación y este número se incrementa al aumentar la temperatura. Si la separación entre bandas es elevada, muy pocos electrones serán promocionados a temperaturas ordinarias y la conductividad permanecerá próxima a cero, dando lugar a un aislante. Así, la distinción corriente entre un aislante y un semiconductor está relacionada con el tamaño de la separación de bandas y no es una distinción absoluta como la existente entre un metal (bandas incompletas a $T = 0$) y un semiconductor (bandas llenas a $T = 0$).



14.50 (a) Cuando están presentes $2N$ electrones, la banda está llena y el material es un aislante a $T = 0$. (b) A temperaturas por encima de $T = 0$, los electrones pueblan los niveles de la banda de "conducción" superior a expensas de la banda de "valencia" llena y el sólido es un semiconductor.

14.51 (a) Un dopante con menos electrones que su anfitrión puede formar una banda estrecha que acepte electrones de la banda de valencia. Los huecos en la banda son móviles y la sustancia es un semiconductor de tipo p. (b) Un dopante con más electrones que su anfitrión forma una banda estrecha que puede suministrar electrones a la banda de conducción. Los electrones que suministra son móviles y la sustancia es un semiconductor de tipo n.

Otro método para aumentar el número de portadores de carga e incrementar la semiconductividad de un sólido es la implantación de átomos extraños en un material puro. Si estos **dopantes** pueden atrapar electrones, extraerán electrones de la banda llena dejando huecos que permitirán moverse a los restantes electrones (Fig. 14.51). Esto da lugar a la **semiconductividad de tipo p** (p indica que los huecos son positivos con relación a los electrones de la banda). Alternativamente, un dopante puede aportar un exceso de electrones (p. ej., átomos de fósforo introducidos en el interior de germanio) que ocuparán las otras bandas vacías, dando lugar a una **semiconductividad de tipo n** (n indica la carga negativa de los portadores). La preparación de materiales ultrapuros dopados se describió en la Sección 8.7.

Ideas clave

Aproximación de Born-Oppenheimer

- ☐ aproximación de Born-Oppenheimer
- ☐ curva de energía potencial molecular
- ☐ energía de disociación de enlace

Teoría del enlace-valencia

- ☐ teoría del enlace-valencia (teoría VB)

14.1 La molécula de hidrógeno

- ☐ enlace σ

14.2 Moléculas diatómicas homonucleares

- ☐ moléculas diatómicas homonucleares
- ☐ enlace π

14.3 Moléculas poliatómicas

- ☐ promoción
- ☐ orbital híbrido
- ☐ orbital híbrido sp^3
- ☐ orbital híbrido sp^2
- ☐ orbital híbrido sp

Teoría del orbital molecular

- ☐ teoría del orbital molecular (teoría MO)

14.4 El ion-molécula de hidrógeno

- ☐ orbital molecular (MO)
- ☐ combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO)
- ☐ LCAO-MO
- ☐ orbital σ
- ☐ densidad de solapamiento
- ☐ orbital enlazante
- ☐ electrón σ
- ☐ orbital antienlazante

14.5 La estructura de las moléculas diatómicas
- ☐ diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares
- ☐ orden de enlace (15)
- ☐ energía de disociación de enlace
- ☐ orbital π
- ☐ integral de solapamiento (18)

14.6 Más acerca de la notación
- ☐ paridad
- ☐ centro de inversión

14.7 Moléculas diatómicas heteronucleares
- ☐ enlace polar
- ☐ carga parcial negativa
- ☐ carga parcial positiva
- ☐ electronegatividad
- ☐ electronegatividad de Pauling
- ☐ electronegatividad de Mulliken
- ☐ principio variacional
- ☐ función de onda de prueba
- ☐ conjunto de base
- ☐ ecuaciones seculares
- ☐ integral de Coulomb
- ☐ integral de resonancia
- ☐ determinante secular

Orbitales moleculares para sistemas poliatómicos

14.8 Diagramas de Walsh
- ☐ diagrama de Walsh
- ☐ orbital no enlazante

14.9 La aproximación Hückel
- ☐ molécula conjugada
- ☐ aproximaciones Hückel
- ☐ orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO)
- ☐ orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO)
- ☐ orbital frontera
- ☐ energía de enlace de los electrones π
- ☐ energía de deslocalización
- ☐ métodos semiempíricos
- ☐ métodos *ab-initio*
- ☐ omisión completa del solapamiento diferencial (CNDO)
- ☐ orbitales de tipo gaussiano (GTO)

14.10 Teoría de bandas de los sólidos
- ☐ conductor metálico
- ☐ semiconductor
- ☐ aislante
- ☐ banda *s*
- ☐ banda *p*
- ☐ separación de bandas *(gap)*
- ☐ nivel de Fermi
- ☐ disribución de Fermi-Dirac
- ☐ potencial químico
- ☐ dopante
- ☐ semiconductividad de tipo p
- ☐ semiconductividad de tipo n

Lecturas adicionales

Artículos de interés general

G.A. Gallup, The Lewis electron-pair model, spectroscopy, and the role of the orbital picture in describing the electronic structure of molecules. *J. Chem. Educ.* **65**, 671 (1988).

A.B. Sannigrahi y T. Kar, Molecular orbital theory of bond order and valency. *J. Chem. Educ.* **65**, 674 (1988).

S. Nordholm, Delocalization-the key concept of covalent bonding. *J. Chem. Educ.* **65**, 581 (1988).

A.A. Woolf, Oxidation numbers and their limitations. *J. Chem. Educ.* **65**, 45 (1988).

A.D. Buckingham y T.W. Rowlands, Can addition of a bonding electron weaken a bond? *J. Chem. Educ.* **68**, 282 (1991).

E.I. von Nagy-Felsobuki, Hückel theory and photoelectron spectroscopy. *J. Chem. Educ.* **66**, 821 (1989).

J.R. Dias, A facile Hückel molecular orbital solution of buckminsterfullerene using chemical graph theory. *J. Chem. Educ.* **66**, 1012 (1989).

D.J. Klein y N. Trinajstić, Valence-bond theory and chemical structure. *J. Chem. Educ.* **67**, 633 (1990).

A. Pisanty, The electronic structure of graphite: a chemist's introduction to band theory. *J. Chem. Educ.* **68**, 804 (1991).

R. Parson, Visualizing the variation principle: an intuitive approach to interpreting the theorem in geometric terms. *J. Chem. Educ.* **70**, 115 (1993).

J.B. Holbrook, R. Salry-Grant, B.C. Smith y T.V. Tandel, Lattice enthalpies of ionic halides, hydrides, oxides, and sulfides: second-electron affinities of atomic oxygen and sulfur. *J. Chem. Educ.* **67**, 304 (1990).

A.F. Gaines y F.M. Page, The strengths of σ and π bonds in gaseous compounds. *J. Chem. Res.* (*S*) 200 (1980).

J.C. Morrison, A.W. Weiss, K. Kirby y D. Cooper, Electronic structure of atoms and molecules. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **6**, 45. VCH, New York (1993).

P. Engelking, Molecules. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **10**, 525. VCH. New York (1994).

R.M. Metzger, Semiconductors to superconductors: organic lower-dimensional systems. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **17**, 215. VCH, New York (1996).

S. Tiwari, Semiconductors, compound-electronic properties. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **17**, 303. VCH, New York (1996).

Textos y fuentes de datos e información

M.J. Winter, *Chemical bonding*, Oxford Chemistry Primers. Oxford University Press (1993).

J.N. Murrell, S.F.A. Kettle y J.M. Tedder, *The chemical bond.* Wiley, New York (1985).

M.F.C. Ladd, *Chemical bonding in solids and fluids.* Ellis Horwood/Prentice-Hall, Hemel Hempstead (1993).

C.A. Coulson, *The shape and structure of molecules* (revisado por R. McWeeny). Oxford University Press (1982).

J.K. Burdett, *Chemical bonding: a dialogue.* Wiley, New York (1996).

Y. Jean, F. Volatron y J.K. Burdett, *An introduction to chemical bonding.* Oxford University Press, New York (1993).

P.R. Scott y W.G. Richards, *Energy levels in atoms and molecules*, Oxford Chemistry Primers. Oxford University Press (1994).

R. McWeeny, *Coulson's Valence*. Oxford University Press (1979).

D.F. Shriver, P.W. Atkins y C.H. Langford, *Inorganic chemistry*. Oxford University Press, Oxford y W.H. Freeman & Co, New York (1994).

L. Pauling, *The nature of the chemical bond*. Cornell University Press, Ithaca (1960).

A. Hinchcliffe, *Computational quantum chemistry*. Wiley, New York (1988).

R.L. deKock y H.B. Gray, *Chemical structure and bonding*. University Science Books, Mill Valley (1989).

G.H. Grant y W.G. Richards, *Computational chemistry*, Oxford Chemistry Primers. Oxford University Press (1995).

A.R. Leach, *Molecular modelling: principles and applications*. Longman, Harlow (1996).

B. Webster, *Chemical bonding theory*. Blackwell Scientific, Oxford (1990).

A. Zewail (ed.), *The chemical bond: structure and dynamics*. Academic Press, San Diego (1992).

P.A. Cox, *The electronic structure and chemistry of solids*. Oxford University Press (1987).

Z.B. Maksić (ed.), *Theoretical models of chemical bonding*, vols. 1-4. Springer-Verlag, Berlin (1990-1991).

Ejercicios

14.1 (a) Dar las configuraciones electrónicas del estado fundamental y los órdenes de enlace de (a) Li_2, (b) Be_2 y (c) C_2.

14.1 (b) Dar las configuraciones electrónicas del estado fundamental de (a) H_2^-, (b) N_2 y (c) O_2.

14.2 (a) Dar las configuraciones electrónicas del estado fundamental de (a) CO, (b) NO y (c) CN^-.

14.2 (b) Dar las configuraciones electrónicas del estado fundamental de (a) ClF, (b) CS y (c) O_2^-.

14.3 (a) A partir de las configuraciones electrónicas del estado fundamental del B_2 y C_2, predecir qué molécula debería tener la energía de disociación mayor.

14.3 (b) De las moléculas de N_2, NO, O_2, C_2, F_2 y CN, ¿cuáles cabría esperar que se estabilizasen mediante (a) la adición de un electrón para formar AB^-, (b) la extracción de un electrón para formar AB^+?

14.4 (a) Representar el diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares para el XeF y deducir la configuración electrónica de su estado fundamental. ¿Es probable que el XeF tenga una longitud de enlace más corta que el XeF^+?

14.4 (b) Representar el diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares para el BrCl y deducir la configuración electrónica de su estado fundamental. ¿Es probable que el BrCl tenga una longitud de enlace más corta que el $BrCl^-$?

14.5 (a) Establecer, si es posible, la paridad del orbital (a) π^* en el F_2, (b) σ^* en el NO, (c) δ en el Tl_2, (d) δ^* en el Fe_2.

14.5 (b) Establecer la paridad de los seis orbitales moleculares π en el benceno.

14.6 (a) El término espectral para el estado fundamental del N_2^+ es ${}^2\Sigma_g^+$. ¿Cuál es el momento angular orbital total y el momento angular de spin total de la molécula? Demostrar que el símbolo espectral coincide con la configuración electrónica que se obtendría aplicando el principio de llenado progresivo.

14.6 (b) Uno de los estados excitados de la molécula de C_2 tiene la configuración electrónica de valencia $1\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 1\pi_u^3 2\pi_g^1$. Dar la multiplicidad y la paridad del término.

14.7 (a) Utilizar las configuraciones electrónicas del NO y N_2 para predecir cuál es más probable que tenga una longitud de enlace más corta.

14.7 (b) Clasificar las especies O_2^+, O_2, O_2^-, O_2^{2-} en orden de longitud de enlace creciente.

14.8 (a) Mostrar que el orbital híbrido sp^2 $(s + 2^{1/2}p)/3^{1/2}$ está normalizado a 1 si los orbitales s y p también lo están.

14.8 (b) Normalizar el orbital molecular $\psi_s(A) + \lambda\psi_s(B)$ en función del parámetro λ y de la integral de solapamiento S.

14.9 (a) Confirmar que las combinaciones enlazantes y antienlazantes $\psi_s(A) \pm \psi_s(B)$ son mutuamente ortogonales en el sentido de que su solapamiento mutuo es cero.

14.9 (b) Suponer que un orbital molecular tiene la forma $N(0.145A + 0.844B)$. Hallar la combinación lineal de orbitales A y B que es ortogonal a esta combinación.

14.10 (a) De las moléculas e iones triatómicos siguientes ¿cuáles cabe esperar que sean lineales: (a) CO_2, (b) NO_2, (c) NO_2^+? Razonarlo en cada caso.

14.10 (b) De las moléculas e iones triatómicos siguientes ¿cuáles cabe esperar que sean lineales: (a) NO_2^-, (b) SO_2, (c) H_2O, (d) H_2O^{2+}? Razonarlo en cada caso.

14.11 (a) Construir el diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares del eteno (etileno) basándose en que la molécula está formada por los fragmentos CH_2 o CH convenientemente hibridados.

14.11 (b) Construir el diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares del etino (acetileno) basándose en que la molécula está formada por los fragmentos CH_2 o CH convenientemente hibridados.

14.12 (a) Escribir los determinantes seculares del (a) H_3 lineal, (b) H_3 cíclico dentro de la aproximación Hückel.

14.12 (b) Predecir las configuraciones electrónicas de (a) el anión benceno, (b) el catión benceno. Estimar la energía del enlance π en cada caso.

Problemas

Problemas numéricos

14.1 Mostrar que, si una onda cos kx centrada en A (de manera que x se mida desde A) interfiere con una onda similar cos $k'x$ centrada en B (con x medido desde B) a una distancia lejana R, se producen interferencias constructivas en la región intermedia cuando $k = k' = \pi/2R$ e interferencias destructivas si $kR = \frac{3}{2}\pi$ y $k'R = \frac{3}{2}\pi$.

14.2 La integral de solapamiento entre dos orbitales H1s sobre núcleos separados por una distancia R es $S = \{1 + (R/a_0) + \frac{1}{3}(R/a_0)^2\}e^{-R/a_0}$. Representar esta función para $0 \geq R < \infty$.

14.3 Antes de efectuar el cálculo posterior, estimar cómo cabe esperar que dependa de la distancia de separación el solapamiento entre un orbital s y un orbital σp. La integral de solapamiento entre un orbital H1s y un orbital H2p sobre núcleos separados una distancia R es $S = (R/a_0)\{1 + (R/a_0) + \frac{1}{3}(R/a_0)^2\}e^{-R/a_0}$. Representar dicha función y hallar la separación para la que el solapamiento sea máximo.

14.4 Calcular la amplitud total de los LCAO-MO enlanzante y antienlazante normalizados que se pueden formar a partir de dos orbitales H1s a una separación de 106 pm. Dibujar las dos amplitudes para posiciones a lo largo del eje molecular tanto dentro como fuera de la región internuclear.

14.5 Repetir el cálculo del Problema 14.5 para representar la densidad de probabilidad de los dos orbitales. Luego, construir la densidad de la diferencia, la diferencia entre ψ^2 y $\frac{1}{2}\{\psi_s(A)^2 + \psi_s(B)^2\}$.

14.6 Imaginemos una pequeña punta de prueba sensible al electrón de 1.00 pm^3 de volumen insertada dentro de un ion-molécula de H_2^+ en su estado fundamental. Calcular la probabilidad con la que registrará la presencia de un electrón en las siguientes posiciones: (a) el núcleo A, (b) el núcleo B, (c) a medio camino entre A y B, (d) en un punto situado 20 pm en la dirección del enlace medido desde A y 10 pm en la dirección perpendicular al enlace. Hacer lo mismo para el ion-molécula en el instante después de que el electrón haya sido excitado al LCAO-MO antienlazante.

14.7 La energía del H_2^+ con una separación internuclear R viene dada por la expresión

$$E = E_H - \frac{V_1 + V_2}{1 + S} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}$$

donde E_H es la energía de un átomo de H aislado, V_1 es la energía potencial atractiva entre el electrón centrado sobre un núcleo y la carga de los otros núcleos, V_2 es la atracción entre la densidad de solapamiento y uno de los núcleos y S es la integral de solapamiento. Los valores se dan a continuación. Representar la curva de energía potencial molecular y hallar la energía de disociación del enlace (en electronvolts) y la longitud del enlace de equilibrio.

R/a_0	0	1	2	3	4
V_1/E_h	1.000	0.729	0.473	0.330	0.250
V_2/E_h	1.000	0.736	0.406	0.199	0.092
S	1.000	0.858	0.587	0.349	0.189

donde $E_h = 27.3$ eV, $a_0 = 52.9$ pm y $E_H = -\frac{1}{2}E_h$.

14.8 Podemos utilizar los datos del Problema 14.7 para calcular la curva de energía potencial molecular para el orbital antienlazante, que viene dada por

$$E = E_H - \frac{V_1 - V_2}{1 - S} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}$$

Representar esta curva.

14.9 En la teoría del "orbital molecular del electrón libre" (FEMO), los electrones en una molécula conjugada se tratan como partículas independientes en una caja de longitud L. Estimar la forma de los dos orbitales ocupados del butadieno que predice este modelo y predecir la energía de excitación mínima de la molécula. El tetraeno $CH_2{=}CHCH{=}CHCH{=}CHCH{=}CH_2$ se puede tratar como una caja de longitud $8R$, siendo $R \approx 140$ pm (como en este caso, a menudo se añade una longitud de enlace media extra a cada extremo de la caja). Calcular la mínima energía de excitación y representar el HOMO y el LUMO. Estimar el color de una muestra del compuesto que es probable que aparezca en luz blanca.

Problemas teóricos

14.10 Un orbital híbrido sp^2 que está situado en el plano xy con un ángulo de 120° respecto al eje x tiene la forma

$$\psi = \frac{1}{3^{1/2}}\left(s - \frac{1}{2^{1/2}}p_x + \frac{3^{1/2}}{2^{1/2}}p_y\right)$$

Utilizar orbitales atómicos hidrogenoides para escribir la forma explícita del orbital híbrido. Demostrar que tiene su máximo en la dirección especificada.

14.11 Utilizar las expresiones de los Problemas 14.7 y 14.8 para demostrar que el carácter antienlazante del orbital antienlazante es mayor que el carácter enlanzante del orbital enlazante en la mayoría de separaciones internucleares.

14.12 Deducir las expresiones utilizadas en los Problemas 14.7 y 14.8 usando LCAO-MO normalizados para el ion-molécula de H_2^+. Proceder evaluando el valor esperado del hamiltoniano de este ion. Hacer uso del hecho de que ψ_s (A) y ψ_s (B) satisfacen individualmente la ecuación de Schrödinger para un átomo de H aislado.

14.13 Construir el diagrama de Walsh para la molécula AH_3 y utilizarlo para predecir las formas de (a) NH_3, (b) CH_3^+.

14.14 Tomar como función de prueba para el estado fundamental del átomo de hidrógeno (a) e^{-kr}, (b) e^{-kr^2} y utilizar el principio variacional para encontrar el valor óptimo de k para cada caso. Identificar la mejor función de onda. La única parte de la laplaciana que es necesario considerar es la parte que incluye derivadas radiales (Ec. 12.63).

Problemas adicionales propuestos por Carmen Giunta y Charles Trapp

14.15 J.G. Dojahn, E.C.M. Chen y W.E. Wentworth [*J. Phys. Chem.* **100**, 9649 (1996)] caracterizaron las curvas de energía potencial de las moléculas diatómicas homonucleares de halógenos y de sus iones moleculares. Entre las propiedades que obtuvieron se encuentran la distancia internuclear de equilibrio, R_e, el número de ondas vibracional, $\tilde{\nu}$, y la energía de disociación, D_e.

Especies	r_e/pm	$\tilde{\nu}$/cm^{-1}	D_e/eV
F_2	1.411	916.6	1.60
F_2^-	1.900	450.0	1.31

Racionalizar estos datos utilizando configuraciones de orbital molecular cualitativas.

14.16 Se puede considerar que las moléculas de Rydberg son análogos moleculares de los átomos de Rydberg. Sin embargo las moléculas de Rydberg no contienen orbitales atómicos con números cuánticos tan elevados (n = 100), sino únicamente orbitales atómicos con n un orden mayor que los valores de n de las capas de valencia de los átomos constituyentes. Aún así, especular acerca de la existencia de la molécula de Rydberg H_2 formada a partir de dos átomos de H con electrones 100*s*. Hacer suposciones razonables acerca de la energía de enlace, la separación internuclear de equilibrio y la constante rotacional. ¿Sería probable que una molécula así pudiera existir en algunas circunstancias?

14.17 Establecer y resolver las ecuaciones seculares Hückel para los electrones π en el NO_3^-. Expresar las energías en función de las integrales de Coulomb α_O y α_N y de la integral de resonancia β. Determinar la energía de deslocalización del ion nitrato.

14.18 En el Ejercicio 14.21a, se han establecido los determinantes seculares Hückel para el H_3 lineal y cíclico. El mismo determinante secular se aplica a los iones moleculares H_3^+ y D_3^+. El ion molecualr H_3^+ fue descubierto por J.J. Thomson ya en 1912, pero hasta hace muy poco no se ha podido confirmar la estructura de triángulo equilátero [M.J. Gaillard, *et al. Phys. Rev.*, **A17**, 1797 (1978)]. El ion molecular es la especie poliatómica más simple con una existencia confirmada y juega un papel importante en la química interestelar. (a) Resolver las ecuaciones seculares Hückel para las energías del sistema H_3 en función de los parámetros α y β, representar un diagrama de niveles de energía para los orbitales y determinar las energías de enlace de las moléculas H_3^{2+}, H_3^+, H_3 y H_3^-. (b) Cálculos mecanocuánticos precisos realizados por G.D. Carney y R.N. Porter [*J. Chem. Phys.* **65**, 3547 (1976)] para el proceso H_3^+ (g) $\rightarrow$ 2H (g) + H^+ (g) establece que la energía de disociación es 849 kJ mol^{-1}. A partir de esta información y de los datos de la Tabla 2.6, calcular la entalpía de la reacción H^+ (g) + H_2 (g) $\rightarrow$ H_3^+ (g). Compararla con la energía de enlace del H_2 (g). (c) A partir de las ecuaciones y de la información dada, calcular el valor de la integral de resonancia, β, en el H_3^+, y las energías de enlace de las otras especies H_3 introducidas en (a).

14.19 Hay algún indicio de que, además de las especies H_3 y D_3, otros compuestos e iones de hidrógeno en forma de anillo actúan en la química interestelar. De acuerdo con J.S. Wright y G.A. DiLabio [*J. Phys. Chem.* **96**, 10793 (1992)], H_5^-, H_6 y H_7^+ son particularmente estables, mientras que H_4 y H_5^+ no lo son. Confirmar estas afirmaciones mediante cálculos Hückel.

15 Simetría molecular

Elementos de simetría de los objetos

15.1 Operaciones y elementos de simetría

15.2 Clasificación de las moléculas según su simetría

15.3 Algunas consecuencias inmediatas de la simetría

Tablas de caracteres

15.4 Tablas de caracteres y operaciones de simetría

15.5 Integrales nulas y solapamiento orbital

15.6 Integrales nulas y reglas de selección

Ideas clave

Lecturas adicionales

Ejercicios

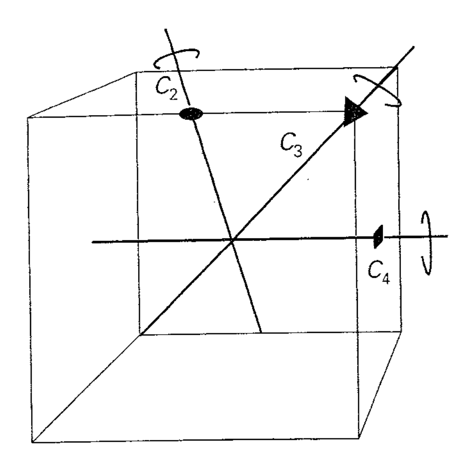
Problemas

En este capítulo se matiza el concepto de "forma" a través de la definición precisa de "simetría" y se muestra cómo se puede analizar esta característica de una forma sistemática. Veremos cómo clasificar las moléculas según su simetría y cómo utilizar esta clasificación para analizar las propiedades moleculares. Tras analizar la simetría de las moléculas, nos centraremos en el efecto que tienen las transformaciones de simetría sobre los orbitales y veremos que las propiedades de simetría de estas transformaciones se pueden utilizar para establecer un esquema de identificación; estos indicadores de la simetría serán útiles para establecer qué integrales han de ser necesariamente nulas. Una integral importante es la integral de solapamiento entre dos orbitales; sabiendo qué orbitales atómicos pueden tener un solapamiento no nulo, podremos decidir cuáles pueden contribuir a la formación de orbitales moleculares. Veremos también cómo seleccionar combinaciones lineales de orbitales atómicos que se ajusten a la simetría de la disposición nuclear. Finalmente, veremos que es posible deducir las reglas de selección que determinan las transiciones espectroscópicas, a través de la consideración de las propiedades de simetría de las integrales.

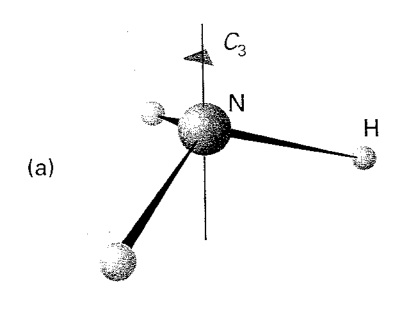
El estudio sistemático de la simetría se denomina **teoría de grupos**. La mayor parte de la teoría de grupos es una recopilación de la simetría de los objetos basada en el sentido común. Sin embargo, dado que la teoría de grupos es sistemática, sus reglas se pueden aplicar de una forma mecánica y directa obteniéndose, en algunos casos, resultados inesperados. La mayoría de veces la teoría proporciona un método directo para llegar a conclusiones útiles con un mínimo cálculo, aspecto que se destaca en este capítulo.

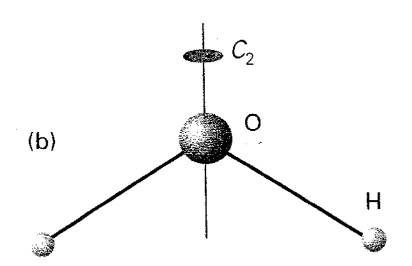
Elementos de simetría de los objetos

Algunos objetos son "más simétricos" que otros. Una esfera es más simétrica que un cubo porque parece la misma después de girar cualquier ángulo alrededor de cualquier diámetro. Un cubo parece el mismo solamente si gira ciertos ángulos alrededor de ejes específicos, tales como 90°, 180° o 270° alrededor de un eje que pasa por el centro de dos caras opuestas (Fig. 15.1), o 120° o 240° alrededor de un eje que pasa por dos vértices opuestos. De forma similar, una molécula de NH_3 es "más simétrica" que una de H_2O porque la de NH_3



15.1 Algunos de los elementos de simetría de un cubo. Los ejes binario, terciario y cuaternario se designan mediante los símbolos convencionales.





15.2 (a) Una molécula de NH_3 tiene un eje de simetría ternario (C_3) y (b) una molécula de H_2O tiene un eje binario (C_2). Ambas tienen además otros elementos de simetría.

parece la misma después de rotaciones de 120° o 240° alrededor del eje que muestra la Figura 15.2, mientras que el H_2O sólo parece la misma después de una rotación de 180°.

Una acción que deja un objeto con el mismo aspecto que antes de realizarla se denomina una **operación de simetría**. Las operaciónes de simetría típicas son las rotaciones, reflexiones e inversiones. Existe un **elemento de simetría** correspondiente a cada operación de simetría, que es el punto, la línea o el plano respecto al que se aplica la operación de simetría. Por ejemplo, una rotación (una operación de simetría) se realiza alrededor de un eje (el elemento de simetría correspondiente). Veremos que se puede clasificar las moléculas identificando todos sus elementos de simetría y agrupándolas según los elementos que poseen. Este proceso, por ejemplo, sitúa las especies NH_3 y SO_3^{2-} con estructura de pirámide trigonal en el mismo grupo y las especies con geometría angular H_2O y SO_2 en otro.

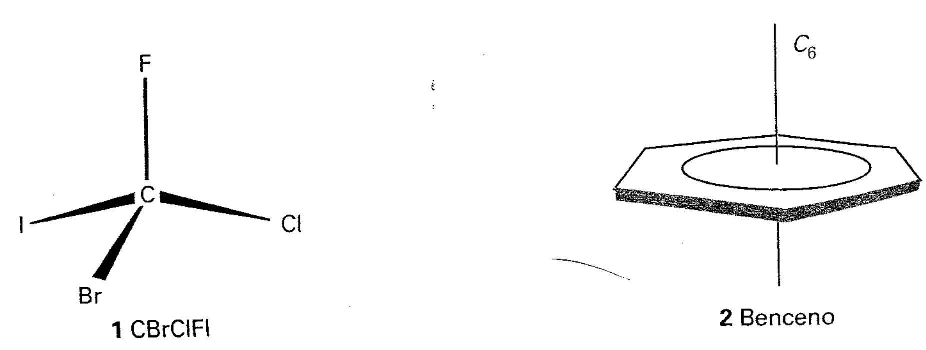
15.1 Operaciones y elementos de simetría

Los **grupos puntuales** surgen de la clasificación de los objetos según elementos de simetría correspondientes a operaciones que dejan al menos un punto del objeto inalterado. Existen cinco tipos de operaciones de simetría (y cinco tipos de elementos de simetría) de esta clase. Cuando estudiemos los cristales (Capítulo 21) veremos simetrías generadas por la traslación a través del espacio; estos grupos más extensos se denominan **grupos espaciales**.

La identidad, *E*, consiste en no hacer nada; el elemento de simetría correspondiente es el objeto completo. Dado que todo objeto es indistinguible de sí mismo cuando no se le ha hecho nada, todos los objetos poseen como mínimo el elemento identidad. Un motivo para considerar la identidad es que algunas moléculas sólo tienen este elemento de simetría (**1**); un segundo motivo es técnico y está relacionado con la formulación detallada de la teoría de grupos.

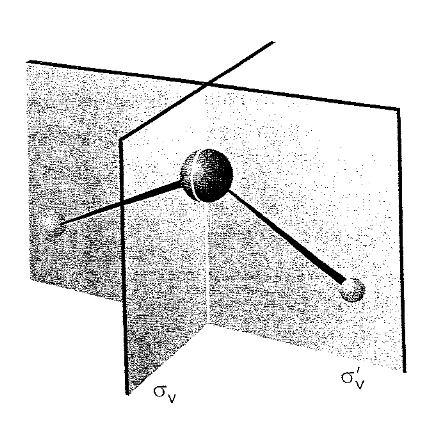
Una **rotación de orden** *n* (la operación) alrededor de un eje de simetría de orden *n*, C_n (el elemento correspondiente), es una rotación de 360°/*n*. La operación C_1 es una rotación de 360° y es equivalente a la operación identidad *E*. Una molécula de H_2O tiene un eje binario C_2. Una molécula de NH_3 tiene un eje ternario C_3, que está asociado a dos operaciones de simetría: una, la rotación de 120° en el sentido de las agujas del reloj y la otra la rotación de 120° en sentido contrario.[1] Un pentágono tiene un eje C_5 con dos rotaciones de 72° asociadas (sentido del reloj y contrario). También tiene un eje que se identifica como C_5^2 que corresponde a dos rotaciones C_5 sucesivas: una es una rotación de 144° en el sentido horario y la otra de 144° en el sentido contrario. Un cubo tiene tres ejes C_4, cuatro ejes C_3 y seis ejes C_2. Sin embargo, incluso esta simetría tan elevada está superada por la esfera que posee un número infinito de ejes de simetría (a lo largo de cualquier diámetro) de todos los valores posibles enteros de *n*. Si una molécula tiene varios ejes de rotación, el (o los) que tiene un valor de *n* más elevado es el denominado **eje principal**. El eje principal de una molécula de benceno es el de orden seis perpendicular al anillo hexagonal (**2**).

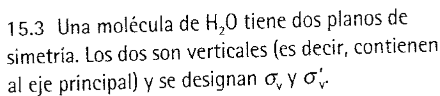
Una **reflexión** (la operación) respecto de un **plano de simetría** σ (el elemento) puede contener al eje principal de la molécula o ser perpendicular a él. Si el plano es paralelo al



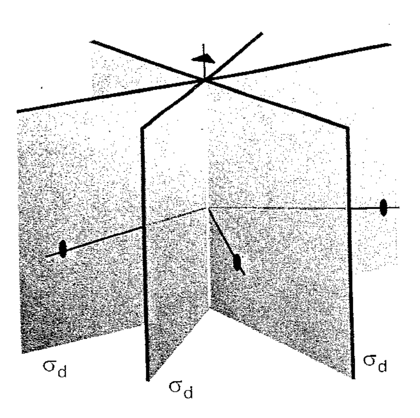
1 CBrClFI **2** Benceno

1 Existe sólo una rotación binaria asociada a un eje C_2 porque las rotaciones de 180° en el sentido horario y en el contrario son idénticas.

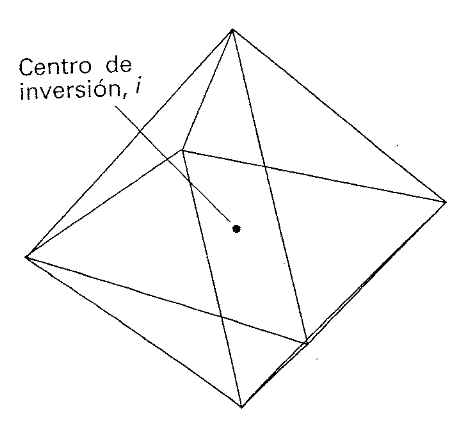




15.3 Una molécula de H_2O tiene dos planos de simetría. Los dos son verticales (es decir, contienen al eje principal) y se designan σ_v y σ'_v.



15.4 Los planos de simetría diedrales pasan por la bisectriz entre los ejes C_2 perperdiculares al eje principal.

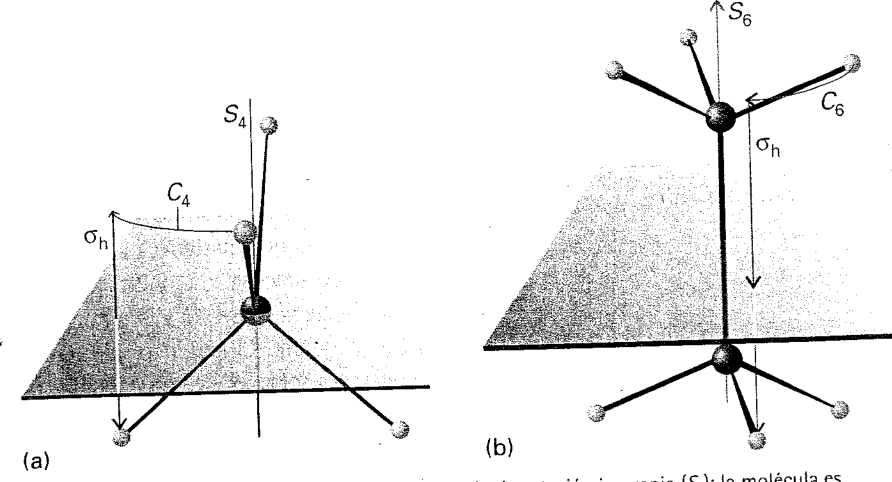


15.5 Un octaedro regular tiene un centro de inversión (i).

eje principal se denomia "vertical" y se simboliza mediante σ_v. Una molécula de H_2O tiene dos planos de simetría verticales (Fig. 15.3) y una molécula de NH_3 tiene tres. Un plano vertical que pasa por la bisectriz del ángulo entre dos ejes C_2 se denomina "plano diedral" y se identifica como σ_d (Fig. 15.4). Cuando el plano de simetría es perpendicular al eje principal se denomina "horizontal" y se indica como σ_h. Una molécula de C_6H_6 tiene un eje principal C_6 y un plano de simetría horizontal, además de otros elementos de simetría.

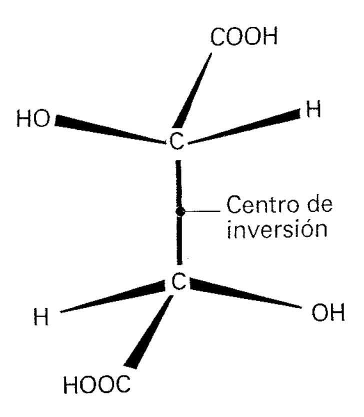
En una **inversión** (la operación) a través de un **centro de simetría**, i (el elemento), se toma cada punto de la molécula, se mueve hacia el centro y se desplaza la misma distancia en sentido contrario,[2] es decir, el punto (x, y, z) se convierte en $(-x, -y, -z)$. Ni la molécula de H_2O ni la de NH_3 tienen centro de inversión, mientras que sí lo tienen una esfera o un cubo. Una molécula de C_6H_6 tiene un centro de inversión, igual que lo tiene un octaedro regular (Fig. 15.5), mientras que un tetraedro regular o una molécula de CH_4 no lo tienen.

Una **rotación impropia de orden** n (la operación) alrededor de un **eje de rotación impropio de orden** n, S_n (el elemento de simetría), está formada por dos transformaciones sucesivas. La primera componente es una rotación de 360°/n y la segunda una reflexión respecto de un plano perpendicular al eje de esta rotación; ninguna de las operaciones por sí misma debe ser necesariamente una operación de simetría. Una molécula de CH_4 tiene tres ejes S_4 (Fig. 15.6).

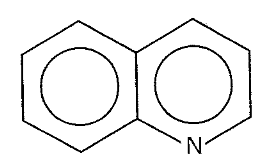


15.6 (a) Una molécula de CH_4 tiene un eje cuaternario de rotación impropia (S_4): la molécula es indistinguible después de una rotación de 90° seguida de una reflexión respecto a un plano horizontal, pero ninguna de las operaciones por sí misma es una operación de simetría. (b) La forma alternada del etano tiene un eje S_6 compuesto por una rotación de 60° y una reflexión.

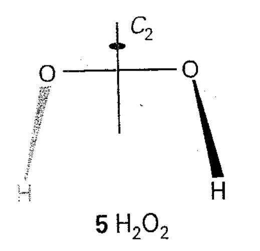
2 Esta ecuación ya se vio en la Sección 14.6a relacionada con la clasificación de la paridad de los orbitales.



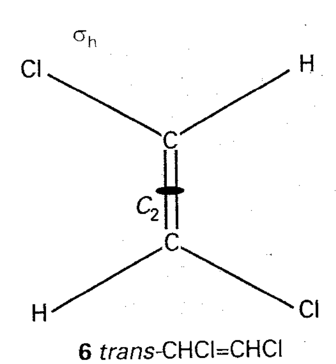
3 Ácido meso-tartárico



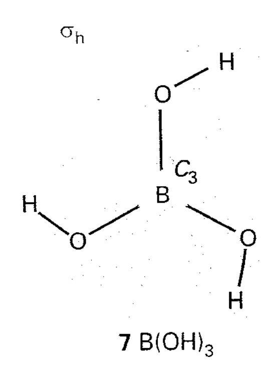
4 Quinoleína



5 H_2O_2



6 *trans*-CHCl=CHCl



7 $B(OH)_3$

15.2 Clasificación de las moléculas según su simetría

Para clasificar las moléculas según su simetría se identifican todos sus elementos de simetría y se agrupan las que tienen la misma serie de elementos. Este procedimiento sitúa las moléculas de CH_4 y CCl_4, ambas con los elementos de simetría correspondientes a un tetraedro regular, en el mismo grupo mientras que el H_2O está en otro.

El nombre del grupo al que pertenece una molécula viene determinado por los elementos de simetría que posee. Existen dos sistemas de notación (Tabla 15.1). El **sistema de Schoenflies** es el más común para el estudio de moléculas individuales, mientras que el **sistema de Hermann-Mauguin** o **sistema internacional** se utiliza prácticamente de forma exclusiva en el estudio de la simetría cristalina.

Tabla **15.1** Notación para grupos puntuales*

C_i	$\bar{1}$								
C_s	m								
C_1	1	C_2	2	C_3	3	C_4	4	C_6	6
		C_{2v}	$2mm$	C_{3v}	$3m$	C_{4v}	$4mm$	C_{6v}	$6mm$
		C_{2h}	$2/m$	C_{3h}	$\bar{6}$	C_{4h}	$4/m$	C_{6h}	$6/m$
		D_2	222	D_3	32	D_4	422	D_6	622
		D_{2h}	mmm	D_{3h}	$\bar{6}2m$	D_{4h}	$4/mmm$	D_{6h}	$6/mmm$
		D_{2d}	$\bar{4}2m$	D_{3d}	$\bar{3}m$	S_4	$\bar{4}/m$	S_6	$\bar{3}$
T	23	T_d	$\bar{4}3m$	T_h	$m3$				
O	432	O_h	$m3m$						

* En el sistema internacional (o sistema de Hermann-Mauguin) para grupos puntuales un número n significa la presencia de un eje de orden n y m un eje de simetría. Una línea diagonal / indica que el plano de simetría es perpendicular al eje. Es importante distinguir elementos de simetría del mismo tipo pero de distinta clase, como en $4/mmm$ donde hay tres clases de planos de simetría (σ_v, σ_h y σ_d). Una tilde sobre un número indica que el elemento está combinado con una inversión. En esta tabla se recogen solamente los denominados grupos puntuales cristalográficos (Sección 21.1).

(a) Los grupos C_1, C_i y C_s

Una molécula pertenece al grupo C_1 si no posee otro elemento aparte de la identidad [como en (1)]. Pertenece al grupo C_i si sólo tiene la identidad y la inversión (3) y al grupo C_s si sólo tiene la identidad y un plano de simetría (4).

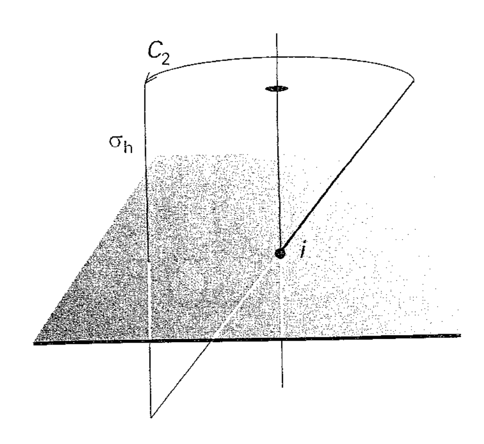
(b) Los grupos C_n, C_{nv} y C_{nh}

Una molécula pertenece al grupo C_n si posee un eje de orden n.[3] Una molécula de H_2O_2 tiene los elementos E y C_2 (5) de manera que pertenece al grupo C_2.

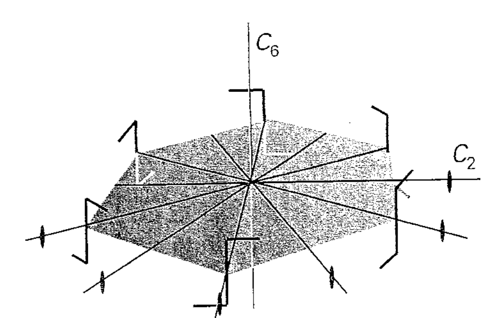
Si, además de la identidad y de un eje C_n, una molécula tiene n planos de simetría verticales σ_v, entonces pertenece al grupo C_{nv}. Por ejemplo, una molécula de H_2O tiene los elementos de simetría E, C_2 y $2\sigma_v$ y, por tanto, pertenece al grupo C_{2v}. Una molécula de NH_3 tiene los elementos E, C_3 y $3\sigma_v$ y pertenece al grupo C_{3v}. Una molécula diatómica heteronuclear tal como HCl pertenece al grupo $C_{\infty v}$ porque todas las rotaciones alrededor del eje y reflexiones sobre el eje son operaciones de simetría. Otros miembros del grupo $C_{\infty v}$ son la molécula lineal OSC y un cono.

Los objetos que, además de la identidad y de un eje principal de orden n, también tienen un plano de simetría horizontal σ_h pertenecen al grupo C_{nh}. Por ejemplo, el *trans*-CHCl=CHCl (6) tiene los elementos E, C_2 y σ_h de manera que pertenece al grupo C_{2h}; la molécula $B(OH)_3$ en la conformación (7) pertenece al grupo C_{3h}. La presencia de ciertos elemen-

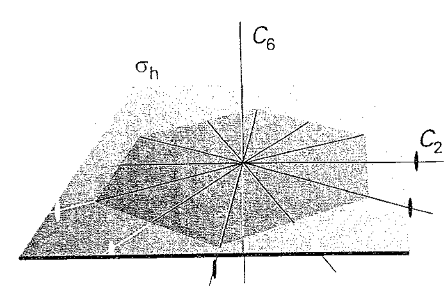
3 Obsérvese que el símbolo C_3 tiene tres significados: identificación de un elemento de simetría, una operación de simetría y un grupo.



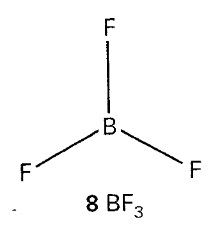
15.7 La presencia simultánea de un eje binario y de un plano de simetría horizontal implica la existencia de un centro de inversión en la molécula.



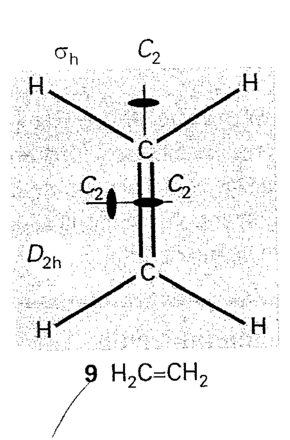
15.8 Una molécula con n ejes de rotación binarios perpendiculares a un eje de rotación de orden n pertenece al grupo D_n.



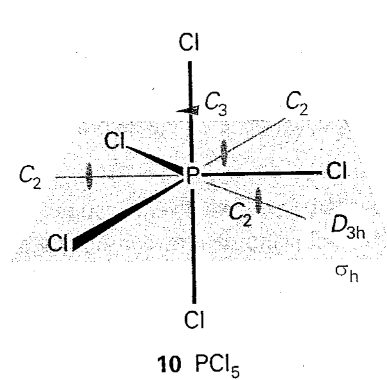
15.9 Una molécula con un plano de simetría perpendicular a un eje C_n y con n ejes binarios en el plano pertenece al grupo D_{nh}.



8 BF_3



9 $H_2C{=}CH_2$



10 PCl_5

tos de simetría puede implicar la existencia de otros: así, en el grupo C_{2h} la presencia conjunta de las operaciones C_2 y σ_h implica la existencia de un centro de inversión (Fig. 15.7).

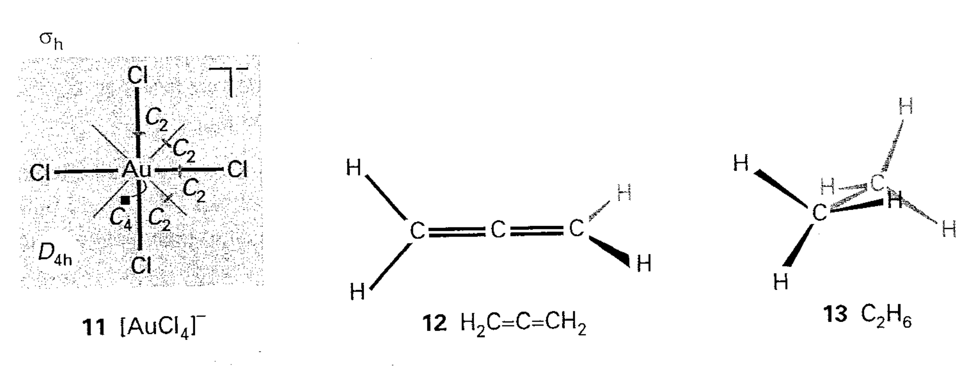
(c) Los grupos D_n, D_{nh} y D_{nd}

Una molécula que tiene un eje principal de orden n y n ejes binarios perpendiculares a C_n pertenece al grupo D_n (Fig. 15.8). Una molécula pertenece a D_{nh} si, además, tiene un plano de simetría horizontal (Fig. 15.9). La molécula plana trigonal BF_3 tiene los elementos E, C_3, $3C_2$ y σ_h (con un eje C_2 a lo largo de cada enlace B—F), por lo que pertenece al grupo D_{3h} (8). La molécula C_6H_6 tiene los elementos E, C_6, $3C_2$, $3C_2'$ y σ_h, juntamente con otros derivados de éstos,[4] y pertenece al grupo D_{6h}. Todas las moléculas diatómicas homonucleares como el N_2 pertenecen al grupo $D_{\infty h}$ porque todas las rotaciones alrededor del eje son rotaciones de simetría; también pertenecen al grupo $D_{\infty h}$ las moléculas lineales OCO y HCCH, así como un cilindro uniforme. En (9), (10) y (11) se muestran otros ejemplos pertencientes al grupo D_{nh}.

Una molécula pertenece al grupo D_{nd} si, además de los elementos del grupo D_n, posee n planos de simetría diedrales σ_d. El aleno alternado 90° de (12) pertenece a D_{2d} y la conformación alternada del etano (13) pertenece al grupo D_{3d}.

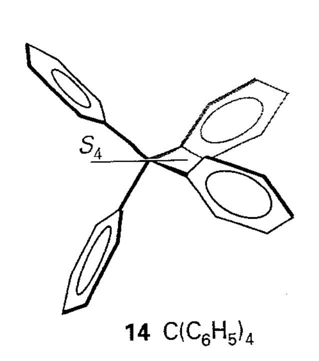
(d) Los grupos S_n

Las moléculas que no han sido clasificadas en alguno de los grupos anteriores pero que tienen un eje S_n pertenecen al grupo S_n. Un ejemplo es el tetrafenilmetano, que pertenece al

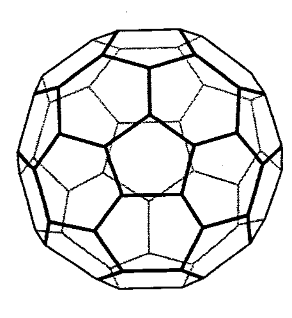


11 $[AuCl_4]^-$ **12** $H_2C{=}C{=}CH_2$ **13** C_2H_6

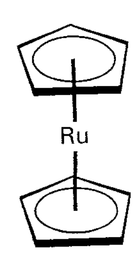
4 Las primas en $3C_2'$ indican que los tres ejes C_2 son diferentes de los otros tres ejes C_2.



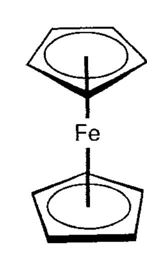
14 $C(C_6H_5)_4$




15 Buckminsterfulereno, C_{60}



16 Rutenoceno, $Ru(C_5H_5)_2$

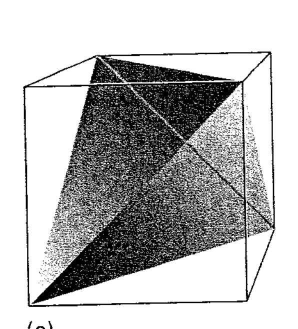


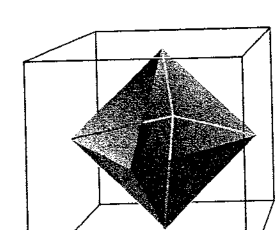
17 Ferroceno excitado, $Fe(C_5H_5)_2^*$

grupo puntual S_4 (**14**). Moléculas que pertenezcan a un grupo S_n con $n > 4$ son raras. Obsérvese que el grupo S_2 es el mismo que C_i, de manera que una molécula con estas características ya ha sido clasificada como perteneciente a C_i.

(e) Los grupos cúbicos

Un número importante de moléculas (como CH_4 y SF_6) tienen más de un eje principal de simetría. La mayoría pertenecen a los **grupos cúbicos** y, en particular, a los grupos tetraédricos T, T_d y T_h o a los octaédricos O, O_h (Fig. 15.10). Se conocen unas cuantas moléculas icosaédricas (20 caras) que pertenecen al **grupo icosaédrico**, I (Fig. 15.11), entre las que están los boranos y el buckminsterfulereno, C_{60} (**15**). Los grupos T_d y O_h son los del tetraedro regular (como CH_4) y del octaedro regular (como SF_6), respectivamente. Si el objeto tiene la simetría rotacional del tetraedro o del octaedro pero ninguno de sus planos de simetría, pertenece a los grupos más simples T u O (Fig. 15.12). El grupo T_h tiene los elementos del T y, además, un centro de simetría (Fig. 15.13).


(a)


(b)

15.10 Relación de una molécula (a) tetraédrica y otra (b) octaédrica con un cubo; pertenecen a los grupos cúbicos T_d y O_h, respectivamente.

(f) El grupo de rotación completa

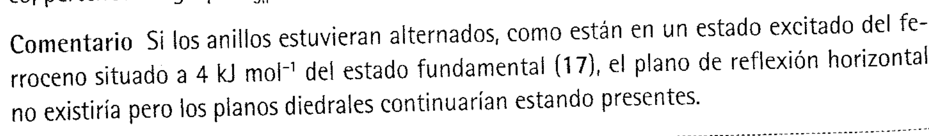
El **grupo de rotación completa**, R_3 (el 3 se refiere a la rotación en tres dimensiones), consiste en un número infinito de ejes de rotación con todos los valores posibles de n. Una esfera y un átomo pertenecen a R_3, pero no una molécula. Estudiar las consecuencias de la existencia de un R_3 es una manera muy importante de aplicar argumentos de simetría a los átomos y es una aproximación alternativa a la teoría del momento angular orbital.

Ejemplo 15.1 Identificación del grupo puntual de una molécula

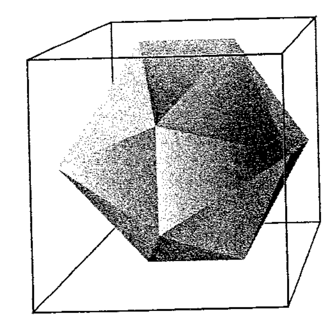
Identificar el grupo puntual al que pertenece la molécula de rutenoceno (16).

Método La identificación del grupo puntual de una molécula es más simple utilizando el diagrama de flujo de la Figura 15.14 y las formas que se muestran en la Figura 15.15.

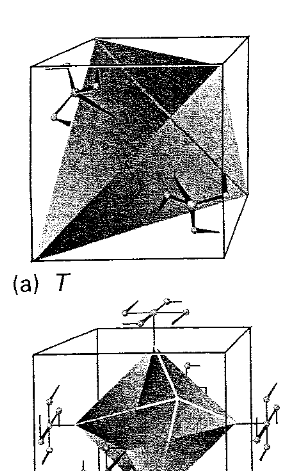
Respuesta El camino a seguir en el diagrama de flujo de la Figura 15.14 se muestra mediante una línea verde, que acaba en D_{nh}. Dado que la molécula tiene un eje de orden cinco, pertenece al grupo D_{5h}.


Comentario Si los anillos estuvieran alternados, como están en un estado excitado del ferroceno situado a 4 kJ mol^{-1} del estado fundamental (17), el plano de reflexión horizontal no existiría pero los planos diedrales continuarían estando presentes.

Autoevaluación 15.1 Clasificar el estado excitado alternado pentagonal del ferroceno.
[D_{5d}]



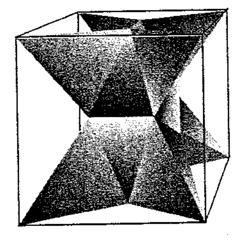
15.11 Relación entre un icosaedro y un cubo. La molécula de buckminsterfulereno (15) se relaciona con este objeto cortando cada uno de los vértices de manera que se obtenga un pentágono regular.



(a) T

(b) O

15.12 Formas correspondientes a los grupos puntuales (a) T y (b) O. La presencia de las estructuras tipo molino reduce la simetría del objeto de T_d y O_h, respectivamente.



15.13 Forma de un objeto perteneciente al grupo T_h.

Molécula

S ¿Lineal? N

$D_{\infty h}$ S ¿i? N $C_{\infty v}$

S ¿Dos o más C_n, n > 2? N

S ¿i? N

I_h S ¿C_5? N O_h

T_d

Seleccionar el C_n con n mayor; ¿existen nC_2 perpendiculares a C_n?

S N

S ¿C_n? N

D_{nh} S ¿σ_h? N

C_s S ¿σ? N

D_{nd} S ¿$n\sigma_d$? N D_n

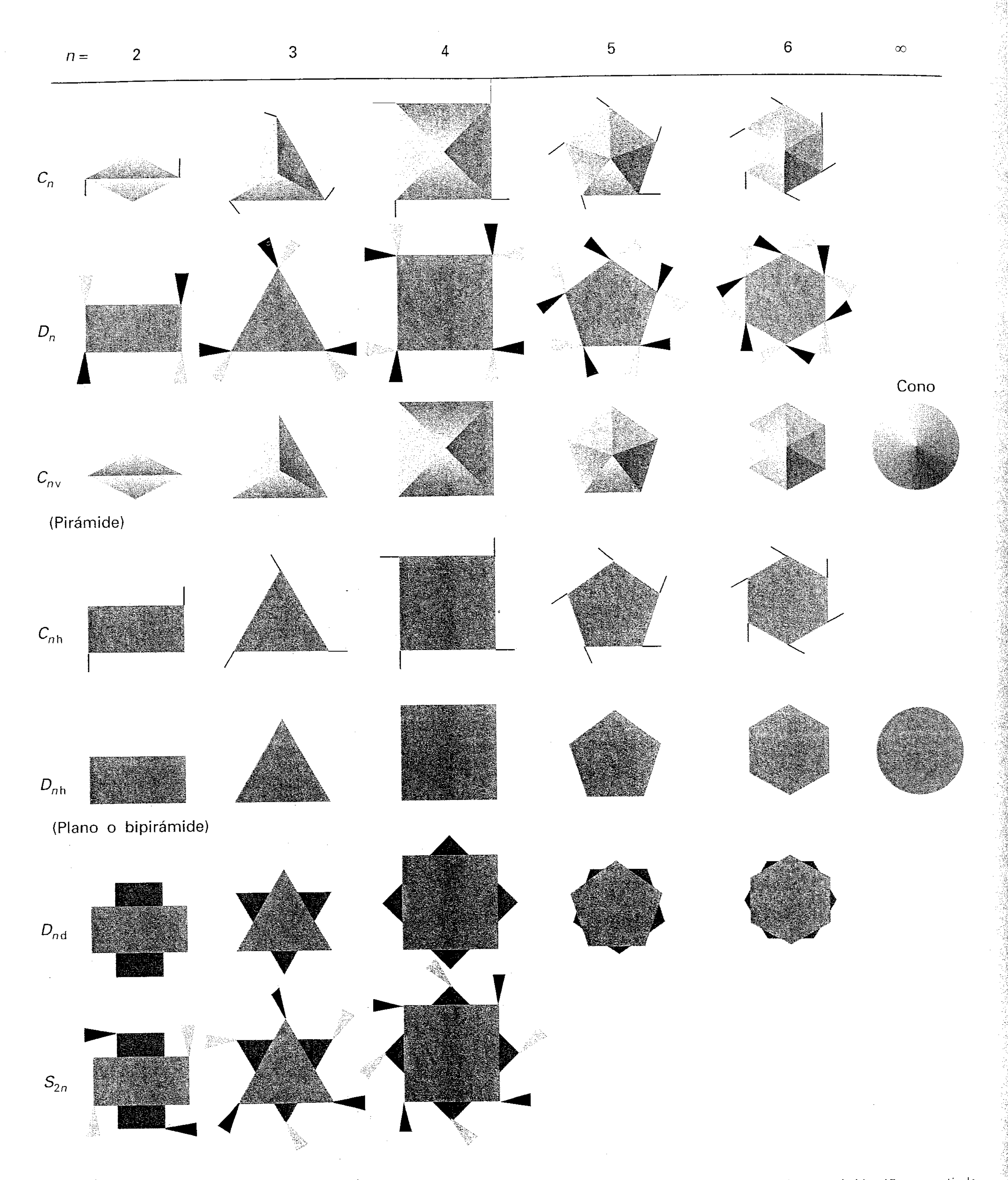
C_i S ¿i? N C_1

C_{nh} S ¿σ_h? N

C_{nv} S ¿$n\sigma_v$? N

S_{2n} S ¿S_{2n}? N C_n

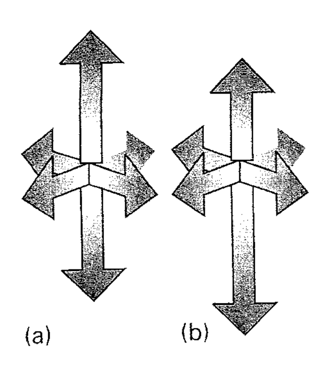
15.14 Diagrama de flujo para determinar el grupo puntual de una molécula. Hay que empezar por la parte superior y contestar a las preguntas de cada rombo (S = sí, N = no).



15.15 Resumen de las formas correspondientes a los distintos grupos puntuales. A menudo, el grupo al que pertenece una molécula se puede identificar a partir de este diagrama sin necesidad de utilizar el procedimiento más formal de la Figura 15.14.

15.3 Algunas consecuencias inmediatas de la simetría

Cuando se ha identificado el grupo puntual al que pertenece una molécula, es posible realizar ciertas afirmaciones sobre sus propiedades.

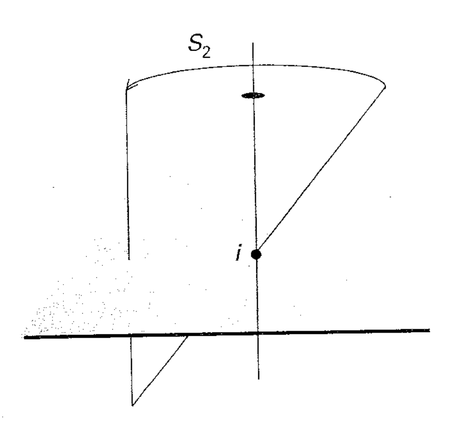


15.16 (a) Una molécula con un eje C_n no puede tener un dipolo perpendicular al eje, pero (b) puede tenerlo paralelo a este eje. Las flechas representan las contribuciones locales al dipolo eléctrico total, tal como se puede dar en los enlaces entre pares de átomos vecinos con diferente electronegatividad.

(a) Polaridad

Una **molécula polar** es la que tiene un momento dipolar eléctrico permanente (por ejemplo, HCl, O_3 y NH_3). Si la molécula pertenece al grupo C_n con $n > 1$, no puede tener una distribución de cargas con un momento dipolar perpendicular al eje de simetría, porque la simetría de la molécula implica que cualquier dipolo que exista en una dirección perpendicular al eje se anulará con un dipolo opuesto (Fig. 15.16a). Por ejemplo, la componente perpendicular del dipolo asociado a un enlace OH en el H_2O se anula con la componente igual y opuesta del otro enlace OH, de manera que cualquier dipolo que tenga la molécula debe ser paralelo al eje binario de simetría. Sin embargo, dado que el grupo no hace referencia a las operaciones que relacionan los dos extremos de la molécula, puede existir una separación de cargas que genere un dipolo a lo largo del eje (Fig. 15.16b) y el H_2O tiene un momento dipolar paralelo a su eje binario de simetría. Las mismas afirmaciones son aplicables al grupo C_{nv}, de manera que cualquier molécula que pertenezca a los grupos C_{nv} puede ser polar. En todos los otros grupos, como C_{3h}, D, etc., hay operaciones de simetría que implican invertir la molécula de arriba abajo. Por tanto, además de no tener un dipolo perpendicular al eje, tales moléculas tampoco lo pueden tener a lo largo del eje pues, en tal caso, estas operaciones adicionales no serían operaciones de simetría.

Podemos concluir, pues, que sólo las moléculas pertenecientes a los grupos C_n, C_{nv} y C_s pueden tener un momento dipolar eléctrico permanente. Para los grupos C_n y C_{nv} el momento dipolar debe ser paralelo al eje de simetría. Así, el ozono, O_3, que es angular y pertenece al grupo C_{2v} puede ser polar (y, de hecho, lo es) mientras que el dióxido de carbono, CO_2, que es lineal y perteneciente al grupo $D_{\infty h}$, no lo es.

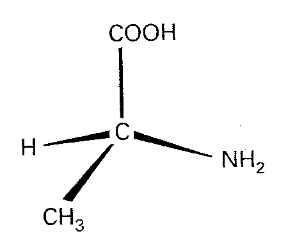


15.17 La presencia en un grupo de algunos elementos de simetría implica la presencia de otros. Cualquier molécula que contenga un centro de inversión también tiene un elemento S_2, ya que i y S_2 son equivalentes.

(b) Quiralidad

Una **molécula quiral** (de la palabra griega que significa "mano") es una molécula que no se puede superponer a su imagen especular. Las moléculas quirales son ópticamente activas, en el sentido de que giran el plano de la luz polarizada (propiedad analizada con más detalle en la Sección 22.2). Una molécula quiral y su imagen especular constituyen un **par enantiomérico** de isómeros y giran el plano de polarización en la misma magnitud pero en direcciones opuestas.

A partir de la teoría de la actividad óptica se deduce que una molécula puede ser quiral sólo si no posee ningún eje de rotación impropio S_n. Sin embargo, hay que tener cuidado de que tal eje no esté presente bajo otro nombre o que esté implícito en otras operaciones de simetría presentes. Por ejemplo, las moléculas que pertenecen a los grupos C_{nh} poseen un eje S_n implícito ya que tienen tanto un C_n como un σ_h, que son las dos componentes de un eje de rotación impropio. Cualquier molécula que contenga un centro de inversión, i, también tiene un eje S_2, porque i es equivalente a un C_2 junto con un σ_h, y tal combinación de elementos es S_2 (Fig. 15.17). Por tanto, todas las moléculas con centro de inversión son aquirales (no quirales) y ópticamente inactivas. De forma similar, ya que $S_1 = \sigma$, cualquier molécula con un plano de simetría es no quiral.



18 L-Alanina, $NH_2CH(CH_3)COOH$

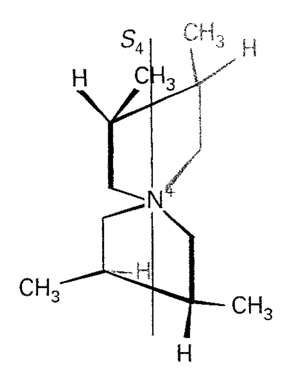
COOH

H — C — NH_2

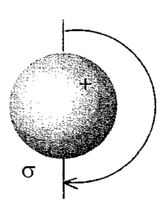
H

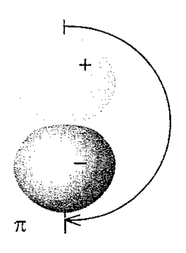
19 Glicina, NH_2CH_2COOH

Una molécula puede ser quiral si no tiene centro de inversión o plano de simetría, el caso del aminoácido alanina (**18**), pero no de la glicina (**19**). Sin embargo, una molécula puede ser no quiral aunque no tenga centro de inversión. Por ejemplo, la especie S_4 (**20**) es no quiral y ópticamente inactiva: aunque no tiene i, tiene un eje S_4.



20 $N(CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2)_2^+$





15.18 El signo de un orbital σ permanece invariante después de una rotación de 180° respecto al eje internuclear, mientras que el signo de un orbital π cambia. Según el lenguaje introducido en este capítulo, los caracteres de la rotación C_2 para σ y π son +1 y −1, respectivamente.

	C_2	(rotación de 180°)
σ	+1	(no cambia de signo)
π	−1	(cambia de signo)

Tablas de caracteres

Vamos ahora a dejar la simetría de las moléculas y centraremos nuestra atención en las propiedades de simetría de los diferentes átomos de una molécula. Este planteamiento nos permitirá analizar la formulación e identificación de los orbitales moleculares y las reglas de selección espectroscópicas.

15.4 Tablas de caracteres y operaciones de simetría

En el Capítulo 14 vimos que los orbitales moleculares de las moléculas diatómicas y poliatómicas lineales se clasificaban según σ, π, etc. Estas clasificaciones están basadas en la simetría de los orbitales respecto a las rotaciones alrededor del eje principal de simetría de la molécula. Así, un orbital σ no cambia de signo bajo ninguna rotación, un orbital π cambia de signo cuando se gira 180° y así sucesivamente (Fig. 15.18). La clasificación según la simetría σ y π se puede aplicar también a los orbitales atómicos individuales de una molécula lineal. Por ejemplo, podemos decir que un orbital individual p_z tiene simetría σ si el enlace está a lo largo del eje de las z, ya que p_z tiene simetría cilíndrica alrededor del enlace. Esta clasificación de los orbitales según su comportamiento frente a la rotación se puede generalizar y extender a moléculas poliatómicas no lineales donde, además de rotaciones, hay que considerar reflexiones e inversiones.

Para indicar la simetría de los orbitales de moléculas poliatómicas se utilizan clasificaciones análogas a σ y π, del tipo a, a_1, e, e_g, y que ya vimos en la Sección 14.8a relacionadas con el H_2O y en la Figura 14.44 aplicadas a los orbitales moleculares del benceno. Tal como veremos, estas clasificaciones indican el comportamiento de los orbitales bajo las operaciones de simetría del grupo puntual relevante de la molécula.

(a) La estructura de las tablas de caracteres

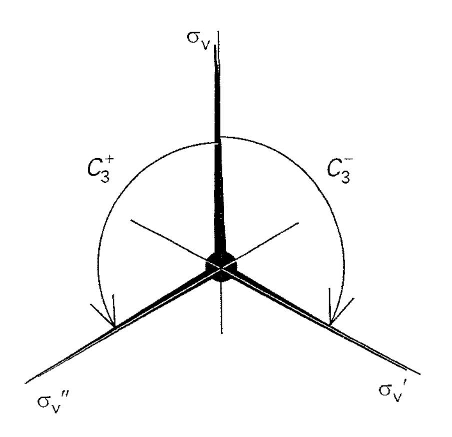
Para clasificar un orbital nos referimos a la **tabla de caracteres** del grupo, tabla que caracteriza los diferentes tipos de simetría posibles en un grupo puntual. Así, para asignar σ o π utilizamos la tabla que se muestra en el margen. La entrada +1 significa que el orbital permanece inalterado y la −1 que cambia de signo bajo la operación C_2 que figura encabezando la columna (este comportamiento se ilustra en la Fig. 15.18). Por tanto, para clasificar un orbital como σ o π se compara el comportamiento de dicho orbital con la información de la tabla de caracteres.

Las entradas de una tabla de caracteres completa se deducen utilizando las técnicas formales de la teoría de grupos y se denominan **caracteres**, χ. Estos números caracterizan las propiedades esenciales de cada tipo de simetria, tal como se ilustra con la tabla de caracteres del grupo C_{3v} (Tabla 15.2). Las tablas de caracteres de otros grupos se encuentran al final de la *Sección de datos* y se utilizan exactamente de la misma manera.

Tabla 15.2* Tabla de caracteres del grupo C_{3v}

C_{3v}, $3m$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h = 6$	
A_1	1	1	1	z	z^2, $x^2 + y^2$
A_2	1	1	−1		
E	2	−1	0	(x, y)	$(xy, x^2 - y^2)$, (xz, yz)

* Se pueden encontrar más tablas de caracteres en la *Sección de datos* al final del volumen.



15.19 Las operaciones de simetría de la misma clase están relacionadas entre ellas mediante operaciones de simetría del grupo. Así, los tres planos de simetría de este esquema están relacionados mediante un eje de rotación ternario y las dos rotaciones mediante una reflexión a través de σ_v.

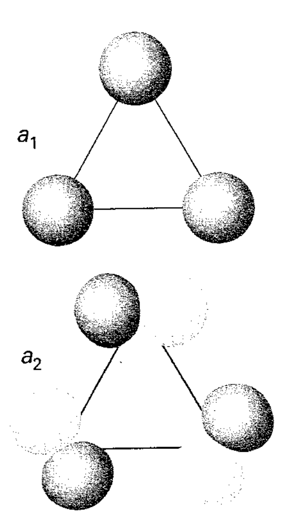
Las columnas de una tabla de caracteres se identifican con las operaciones del grupo, que en el caso del C_{3v} son E, C_3 y σ_v. Los números que multiplican cada operación son el número de miembros de cada **clase**. Las operaciones de simetría están en la misma clase si son del mismo tipo (por ejemplo, rotaciones) y se pueden transformar una en otra mediante una operación de simetría del grupo. En la tabla de caracteres C_{3v} podemos ver que las dos rotaciones ternarias (rotaciones de 120° en sentido horario y contrario) pertenecen a la misma clase: están relacionadas mediante una reflexión (Fig. 15.19). Las tres reflexiones (respecto de cada uno de los tres planos de simetría verticales) pertenecen también a la misma clase: están relacionadas por las rotaciones ternarias. Las dos reflexiones del grupo C_{2v} pertenecen a clases *distintas*: aunque ambas son reflexiones, no se pueden transformar una en otra mediante operaciones de simetría del grupo.

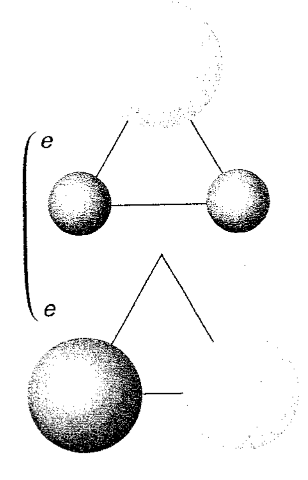
El número total de operaciones de un grupo se denomina **orden**, h, del grupo. Por ejemplo, el orden del grupo C_{3v} es 6.

Las filas situadas bajo las operaciones del grupo resumen las propiedades de simetría de los orbitales y se identifican mediante las **especies de simetría** (los análogos de σ y π). Más formalmente, las especies de simetría identifican las **representaciones irreducibles** del grupo que, como se verá en la *Justificación 15.1*, son los comportamientos básicos típicos que pueden mostrar los orbitales al aplicarles las operaciones de simetría del grupo. Son los análogos al −1 y +1 vistos anteriormente, que indican si un orbital cambia de signo o no cuando se le somete a una rotación de 180° alrededor del eje internuclear. Por convenio, las representaciones irreducibles se identifican mediante letras mayúsculas (como A_1 y E), mientras que los orbitales sobre los que se aplican se identifican con las letras correspondientes en minúscula y cursiva (un orbital con la especie de simetría A_1 se denomina orbital a_1).[5] La Figura 15.20 muestra cada uno de los tipos de orbital.

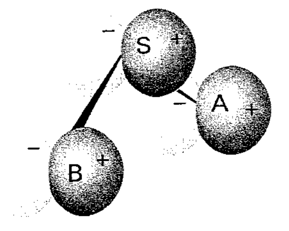
Justificación 15.1

Las tablas de caracteres se deducen a partir de la representación matricial de los efectos de las operaciones de simetría. Por ejemplo, consideremos la molécula de SO_2 del grupo C_{2v} y los orbitales de valencia p_x de cada átomo que indicaremos como p_S, p_A y p_B (Fig. 15.21).





15.20 Combinaciones lineales de orbitales adaptadas a la simetría para una molécula C_{3v}.



15.21 Los tres orbitales p_x utilizados para ilustrar la construcción de una representación matricial en una molécula C_{2v} (SO_2).

5 Hay que tener cuidado en distinguir el elemento identidad E (cursiva, encabeza una columna) de la simetría E (redonda, en una fila).

Bajo σ_v tiene lugar el cambio $(p_S, p_B, p_A) \leftarrow (p_S, p_A, p_B)$. Esta transformación se puede expresar mediante la multiplicación de matrices:

$$(p_S, p_B, p_A) = (p_S, p_A, p_B)\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{1a}$$

Esta relación se puede expresar de una forma abreviada como:

$$(p_S, p_B, p_A) = (p_S, p_A, p_B)\,\mathrm{D}(\sigma_v) \tag{1b}$$

La matriz $\mathrm{D}(\sigma_v)$ es una **representación** de la operación σ_v. Las representaciones adoptan distintas formas según la **base**, que es el conjunto de orbitales que se ha considerado.

Podemos utilizar la misma técnica para hallar las matrices que reproduzcan las otras operaciones de simetría. Por ejemplo, C_2 tiene el efecto $(-p_S, -p_B, -p_A) \leftarrow (p_S, p_A, p_B)$ y su representación es:

$$\mathrm{D}(C_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \tag{2}$$

El efecto de σ'_v es $(-p_S, -p_A, -p_B) \leftarrow (p_S, p_A, p_B)$ y su representación es:

$$\mathrm{D}(\sigma'_v) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{3}$$

La operación identidad no tiene efecto sobre la base y su representación es la matriz unidad:

$$\mathrm{D}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{4}$$

Al conjunto de matrices que representan a todas las operaciones del grupo se le denomina **representación matricial** del grupo, Γ, para la base particular que se ha escogido. Esta representación tridimensional se identifica mediante el símbolo $\Gamma^{(3)}$. El establecimiento de una representación matricial de un grupo significa que se ha encontrado un nexo de unión entre manipulaciones simbólicas de las operaciones y manipulaciones algebraicas que implican números.

El carácter de una operación en una representación matricial determinada es la suma de los elementos diagonales de la representación de dicha operación. Así, en la base que estamos considerando, los caracteres de las representaciones son

$\mathrm{D}(E)$	$\mathrm{D}(C_2)$	$\mathrm{D}(\sigma_v)$	$\mathrm{D}(\sigma'_v)$
3	-1	1	-3

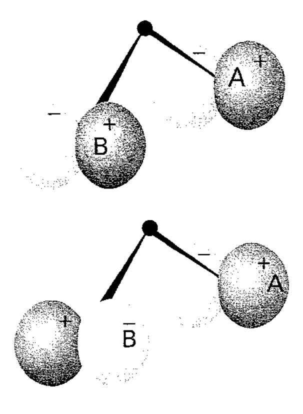
Con este tipo de representaciones, el carácter de una operación depende de la base.

La inspección de las representaciones muestra que todas tienen la **forma de diagonal en bloques**:

$$\mathrm{D} = \begin{pmatrix} \blacksquare & 0 & 0 \\ 0 & \blacksquare & \blacksquare \\ 0 & \blacksquare & \blacksquare \end{pmatrix}$$

Las operaciones de simetría de C_{2v} nunca mezclan a p_S con las otras dos funciones, de manera que la base se puede dividir en dos partes, una que incluye p_S y la otra el resto de las funciones (p_A, p_B). Se puede comprobar fácilmente que p_S constituye por sí mismo una base de la representación unidimensional

$$\mathrm{D}(E) = 1 \qquad \mathrm{D}(C_2) = -1 \qquad \mathrm{D}(\sigma_v) = 1 \qquad \mathrm{D}(\sigma'_v) = -1$$



15.22 Dos combinaciones lineales adaptadas a la simetría en la base de orbitales de la Figura 15.21. Cada una de las combinaciones desarrolla una representación irreducible unidimensional y sus especies de simetría son diferentes.

que llamaremos $\Gamma^{(1)}$. Las dos funciones restantes son una base de la representación bidimensional $\Gamma^{(2)}$:

$$D(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad D(C_2) = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$D(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad D(\sigma'_v) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Estas matrices son las mismas que las de la representación tridimensional original, excepto que se ha perdido la primera fila y la primera columna. Diremos que la representación original tridimensional se ha **reducido** en la **suma directa** de una representación unidimensional **desarrollada** por p_S y en otra bidimensional desarrollada por (p_A, p_B). Esta reducción es consistente con el sentido común, ya que el orbital central juega un papel diferente a los otros dos. Esta reducción se expresa simbólicamente como

$$\Gamma^{(3)} = \Gamma^{(1)} + \Gamma^{(2)} \tag{5}$$

La representación unidimensional ya no puede reducirse más y se denomina **representación irreducible** de un grupo (la "irred"). Se puede demostrar que la bidimensional es reducibe (para esta base en este grupo) observando las combinaciones lineales $p_1 = p_A + p_B$ y $p_2 = p_A - p_B$. En la Figura 15.22 se puede ver un esquema de estas combinaciones. Las representaciones en esta nueva base se pueden construir a partir de la anterior observando que, por ejemplo, bajo σ_v, $(p_B, p_A) \leftarrow (p_A, p_B)$. De esta manera se obtiene la representación en esta nueva base:

$$D(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad D(C_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$D(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad D(\sigma'_v) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Las nuevas representaciones tienen la forma de diagonal en bloques y las dos combinaciones no se pueden mezclar mediante ninguna operación del grupo. Por tanto, hemos conseguido la reducción de $\Gamma^{(2)}$ en la suma de dos representaciones unidimensionales. Así, p_1 desarrolla

$$D(E) = 1 \qquad D(C_2) = -1 \qquad D(\sigma_v) = 1 \qquad D(\sigma'_v) = -1$$

que es la misma representación unidimensional desarrollada por p_S, mientras que p_2 desarrolla

$$D(E) = 1 \qquad D(C_2) = 1 \qquad D(\sigma_v) = -1 \qquad D(\sigma'_v) = -1$$

que es una representación unidimensional distinta y que identificaremos como $\Gamma^{(1)'}$.

Podemos establecer ahora el corolario final. *La tabla de caracteres de un grupo es el conjunto de los caracteres de todas sus representaciones irreducibles.* En este momento hemos encontrado dos representaciones irreducibles del grupo C_{2v} (Tabla 15.3), que normalmente se identifican como B_1 y A_2, respectivamente. Se utiliza una A o una B para in-

Tabla 15.3* Tabla de caracteres del grupo C_{2v}

C_{2v}, 2*mm*	E	C_2	σ_v	σ'_v	$h = 4$	
A_1	1	1	1	1	z	z^2, y^2, x^2
A_2	1	1	−1	−1		xy
B_1	1	−1	1	−1	x	xz
B_2	1	−1	−1	1	y	yx

* Se pueden encontrar más tablas de caracteres en la *Sección de datos*.

dicar representaciones unidimensionales; se utiliza una A si el carácter bajo la rotación principal es +1 y una B si es −1. Si existe más de una representación irreducible del mismo tipo se distinguen mediante los subíndices: se reserva A_1 para la representación con el carácter 1 para todas las operaciones. Cuando están permitidas representaciones irreducibles de una dimensión mayor, una representación bidimensional se indica mediante E y una tridimensional mediante T. Todas las representaciones irreducibles del grupo C_{2v} son unidimensionales.

De hecho, sólo existen dos tipos más de representaciones irreducibles de este grupo, debido a un sorprendente teorema de la teoría de grupos que establece que

$$\text{Número de especies de simetría} = \text{número de clases} \qquad (6)$$

Por ejemplo, en el grupo C_{2v} (Tabla 15.3) existen cuatro clases (cuatro columnas en la tabla de caracteres) y, por tanto, sólo hay cuatro tipos de representaciones irreducibles. La tabla de caracteres de la Tabla 15.3 muestra los caracteres de *todas* las representaciones irreducibles de este grupo.

(b) Tabla de caracteres y degeneración orbital

Los caracteres de la operación identidad, *E*, revelan la degeneración de los orbitales. Así, en una molécula C_{3v} cualquier orbital con simetría a_1 o a_2 es no degenerado. En el grupo C_{3v} cualquier par de orbitales doblemente degenerado debe ser identificado mediante e porque sólo la especie de simetría *E* tiene un carácter mayor que 1.

Dado que en la columna correspondiente a *E* del grupo C_{3v} no hay ningún carácter superior a 2, en una molécula perteneciente a este grupo no pueden existir orbitales triplemente degenerados. Este último punto es un resultado importante de la teoría de grupos, ya que indica que mediante una ojeada a la tabla de caracteres de una molécula se puede establecer la máxima degeneración posible de sus orbitales.

Ejemplo 15.2 Utilización de una tabla de caracteres para estudiar la degeneración

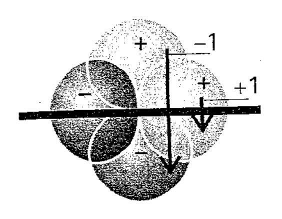
¿Puede tener orbitales triplemente degenerados una molécula plana trigonal como la de BF_3? ¿Cuál es el número mínimo de átomos necesarios para formar una molécula que tenga triple degeneración?

Método En primer lugar, hay que identificar el grupo puntual y buscar su tabla de caracteres en la *Sección de datos*. El número más alto en la columna encabezada por la identidad *E* es la máxima degeneración orbital de una molécula de este grupo. Para la segunda parte, considerar las formas que se pueden construir con dos, tres, etc. átomos y decidir qué número se puede utilizar para construir una molécula que pueda tener orbitales de la especie de simetría T.

Respuesta Las moléculas planas trigonales pertenecen al grupo puntual D_{3h}. La observación de la tabla de caracteres de este grupo muestra que la máxima degeneración es 2, ya que no hay ningún número mayor en la columna encabezada por *E*. Por tanto, los orbitales no pueden ser triplemente degenerados. Una molécula tetraédrica (grupo de simetría *T*), tiene una representación irreducible con una especie de simetría T. El número mínimo de átomos para construir tal molécula es de 4 (como, por el ejemplo, el P_4).

Autoevaluación 15.2 Una molécula de buckminsterfulereno, C_{60}, pertenece al grupo puntual icosaédrico. ¿Cuál es la máxima degeneración posible de sus orbitales?

[5]



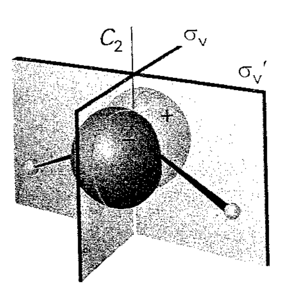
15.23 Los dos orbitales que se muestran tienen propiedades distintas frente a la reflexión respecto a un plano de simetría: uno cambia de signo (carácter −1) y el otro no (carácter +1).

(c) Caracteres y operaciones

Los caracteres en las filas indicadas como A y B y en las columnas encabezadas por operaciones de simetría distintas a la identidad *E* indican el comportamiento de un orbital bajo las correspondientes operaciones: un +1 indica que el orbital permanece invariante y un −1 indica que cambia de signo. Por tanto, podemos identificar la simetría del orbital analizando los cambios que se dan en el orbital bajo cada operación y comparando los +1 y −1 resultantes con las entradas de una fila de la tabla de caracteres del grupo puntual implicado.

Para las filas identificadas con E o T (las que se refieren al comportamiento de los conjuntos de orbitales doble y triplemente degenerados, respectivamente) los caracteres de una fila de la tabla son las *sumas* de los caracteres que resumen el comportamiento de los orbitales individuales en la base. Así, si un miembro de un par doblemente degenerado permanece invariante bajo una operación de simetría mientras que el otro cambia de signo (Fig. 15.23), la entrada que se registra es $\chi = 1 - 1 = 0$. Hay que tener cuidado con estos caracteres porque las transformaciones de orbitales pueden ser bastante complicadas aunque, normalmente, la suma de los caracteres individuales es un número entero.

A modo de ejemplo, consideremos el orbital O2p_x del H_2O. Dado que el H_2O pertenece al grupo puntual C_{2v}, según la tabla de caracteres de este grupo (Tabla 15.3) las clasificaciones posibles de los orbitales son A_1, A_2, B_1 y B_2. Para clasificar O2p_x debemos observar que bajo una rotación de 180° (C_2) el orbital cambia de signo (Fig. 15.24) y, por tanto, debe ser B_1 o B_2, ya que sólo estas dos simetrías tienen el carácter −1 bajo C_2. El orbital O2p_x también cambia de signo bajo la reflexión σ'_v, lo que lo identifica como B_1. Como veremos posteriormente, cualquier orbital obtenido a partir de este orbital atómico será también un orbital b_1. De forma similar, O2p_y cambia de signo bajo C_2 pero no bajo σ'_v, de manera que puede contribuir a los orbitales b_2.



15.24 Un orbital p_x del átomo central de una molécula C_{2v} y los elementos de simetría del grupo.

El comportamiento de los orbitales *s*, *p* y *d* de un átomo central bajo las operaciones de simetría es tan importante que, normalmente, las especies de simetría de estos orbitales están indicadas en la tabla de caracteres. Para situarlas, se observan las especies de simetría de *x*, *y* y *z* que aparecen en la parte derecha de la tabla de caracteres. Así, la posición de *z* en la Tabla 15.2 indica que p_z [que es proporcional a $zf(r)$] tiene en C_{3v} la especie de simetría A_1, mientras que p_x y p_y [que son proporcionales a $xf(r)$ e $yf(r)$, respectivamente] pertenecen ambos a la simetría E. En términos ténicos, se dice que p_x y p_y desarrollan conjuntamente en una representación irreducible de la especie de simetría E. Un orbital *s* de un átomo central siempre desarrolla en la representación irreducible de simetría completa de un grupo (identificada como A_1) y es invariante bajo todas las operaciones de simetría.

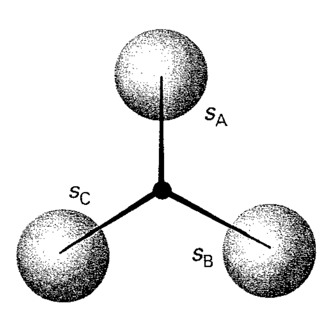
Los cinco orbitales *d* de una capa se representan por *xy* para d_{xy}, etc. y también están recogidos en la parte derecha de la tabla de caracteres. Se puede ver rápidamente que en C_{3v} d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ de un átomo central pertenecen conjuntamente a E, formando un par doblemente degenerado.

(d) Clasificación de combinaciones lineales de orbitales

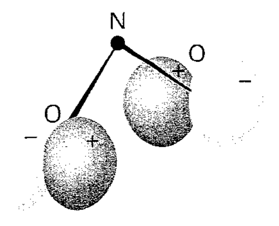
Hasta ahora hemos analizado la clasificación de orbitales individuales. La misma técnica es aplicable a combinaciones lineales de orbitales de átomos que están relacionados mediante transformaciones de simetría de la molécula, tal como la combinación $\psi_1 = \psi_A + \psi_B + \psi_C$ de los tres orbitales H1*s* de la molécula de NH_3 en el grupo C_{3v} (Fig. 15.25). Esta combinación permanece inalterada bajo una rotación C_3 y bajo cualquiera de las tres reflexiones verticales del grupo, de manera que sus caracteres son

$$\chi(E) = 1 \qquad \chi(C_3) = 1 \qquad \chi(\sigma_v) = 1$$

La comparación con la tabla de caracteres de C_{3v} muestra que la especie de simetría de ψ_1 es A_1 y, por tanto, contribuye a los orbitales moleculares a_1 del NH_3.



15.25 Los tres orbitales H1*s* utilizados para construir las combinaciones lineales adaptadas a la simetría en una molécula C_{3v} tal como la de NH_3.



15.26 Una combinación lineal adaptada a la simetría de orbitales O2p_x en una molécula C_{2v} como la de NO_2.

Ejemplo 15.3 Identificación de las especies de simetría de los orbitales

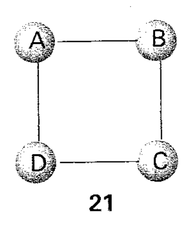
Identificar las especies de simetría del orbital $\psi = \psi_A - \psi_B$ de una molécula de NO_2 en el grupo C_{2v}, siendo ψ_A un orbital O2p_x de un átomo de O y ψ_B el del otro átomo de O.

Método El signo negativo en ψ indica que el signo de ψ_B es opuesto al de ψ_A. Hay que analizar cómo cambia la combinación bajo todas las operaciones del grupo y escribir los caracteres +1, −1 o 0, tal como se ha visto anteriormente. A continuación se comparan los caracteres resultantes con cada fila de la tabla de caracteres del grupo puntual y se identifican las especies de simetría.

Respuesta La Figura 15.26 muestra la combinación. Bajo C_2, ψ cambia a ella misma, implicando un carácter +1. Bajo la reflexión σ_v, ambos orbitales cambian de signo, de manera que $\psi \rightarrow -\psi$, implicando un carácter −1. Bajo σ'_v, $\psi \rightarrow -\psi$ y el carácter para esta operación es también −1. El conjunto de caracteres es, pues,

$$\chi(E) = 1 \qquad \chi(C_2) = 1 \qquad \chi(\sigma_v) = -1 \qquad \chi(\sigma'_v) = -1$$

Estos valores son los de la especie de simetría A_2, de manera que ψ puede contribuir a un orbital a_2.



21

Autoevaluación 15.3 Identificar el tipo de simetría de la combinación $\psi_A - \psi_B + \psi_C - \psi_D$ de una red plano cuadrada de átomos de H del grupo puntual D_{4h} (21).

[B_{2g}]

15.5 Integrales nulas y solapamiento orbital

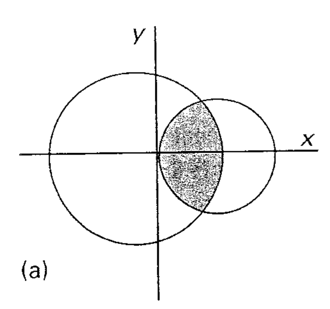
Supongamos que tenemos que calcular la integral

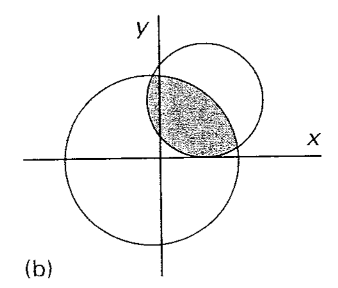
$$I = \int f_1 f_2 \, d\tau \tag{7}$$

donde f_1 y f_2 son funciones. Por ejemplo, f_1 podría ser un orbital atómico *A* de un átomo y f_2 un orbital atómico *B* de otro átomo, en cuyo caso I sería su integral de solapamiento. Si supiéramos que la integral es nula, podríamos decir que en la molécula no se obtendrá un orbital molecular a partir del solapamiento (*A*, *B*). Veremos que las tablas de caracteres proporcionan una manera rápida de decidir si una integral debe ser necesariamente nula.

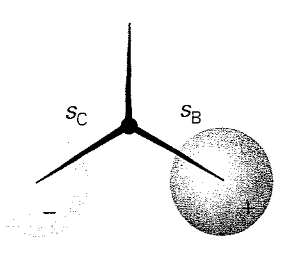
(a) Criterio de nulidad para las integrales

El punto clave al tratar la integral I es que el valor de cualquier integral y, en particular, el de una integral de solapamiento, es independiente de la orientación de la molécula (Fig. 15.27). En el lenguaje de la teoría de grupos este hecho se expresa diciendo que I es invariante bajo cualquier operación de simetría de la molécula y que cada operación conduce a la transformación trivial $I \rightarrow I$. Dado que el elemento de volumen $d\tau$ es invariante bajo cualquier operación de simetría, se deduce que la integral es no nula sólo si el integrando, o sea, el producto $f_1 f_2$, es invariante bajo cualquier operación de simetría del grupo puntual. Si el integrando cambia de signo bajo una operación de simetría la integral es la suma de contribuciones iguales y opuestas y, por tanto, debe ser nula. Se deduce, pues, que la única contribución a una integral no nula proviene de las funciones para las que $f_1 f_2 \rightarrow f_1 f_2$ bajo cualquier operación de simetría del grupo puntual o, lo que es lo mismo, para las que los caracteres de las operaciones son todos +1. Por tanto, para que I no sea nula, el integrando $f_1 f_2$ debe ser de la especie de simetría A_1 (o su equivalente en el grupo puntual específico).





15.27 El valor de una integral I (por ejemplo, un área) es independiente del sistema de coordenadas utilizado para calcularla. Esto significa que I es una base de una representación de la especie de simetría A_1 (o su equivalente).



15.28 Una combinación lineal adaptada a la simetría que pertenece a la especie de simetría E en una molécula C_{3v} como la de NH_3. Esta combinación puede formar un orbital molecular por solapamiento con el orbital p_x del átomo central (el orbital con su eje paralelo a la anchura de esta página; ver Fig. 15.31c).

Para deducir las especies de simetría que desarrolla f_1f_2 y ver si desarrolla A_1, utilizaremos el siguiente procedimiento:

1. Se buscan las especies de simetría de las funciones individuales f_1 y f_2 en las tablas de caracteres y se escriben sus caracteres en dos filas en el mismo orden que en las tablas.
2. Se multiplican los números de cada columna, escribiendo el resultado en el mismo orden.
3. Se analiza la fila así obtenida y se ve si se puede expresar como una suma de caracteres de las columnas del grupo. Si esta suma no contiene A_1, la integral debe ser nula.

Por ejemplo, si f_1 es el orbital s_N del NH_3 y f_2 es la combinación lineal $s_3 = s_B - s_C$ (Fig. 15.28), dado que s_N desarrolla A_1 y s_3 es un miembro de la base que desarrolla E, se escribe

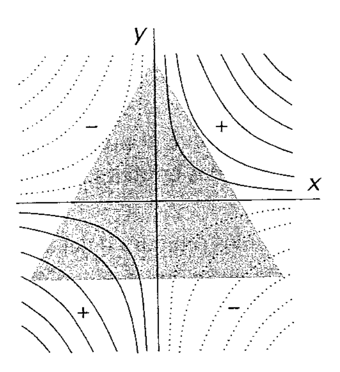
f_1:	1	1	1
f_2:	2	−1	0
f_1f_2:	2	−1	0

Los caracteres 2, −1 y 0 son únicamente los de E, de manera que la integral no desarrolla A_1 y debe ser nula. El análisis de la forma de las funciones (ver Fig. 15.28) muestra por qué ha de ser así: s_3 tiene un nodo que pasa a través de s_N. Si hubiéramos considerado $f_1 = s_N$ y $f_2 = s_1$, siendo $s_1 = s_A + s_B + s_C$, entonces, como todos desarrollan A_1 con caracteres 1, 1, 1:

f_1:	1	1	1
f_2:	1	1	1
f_1f_2:	1	1	1

Los caracteres del producto son los del mismo A_1, de manera s_1 y s_N pueden tener un solapamiento no nulo. Un camino más corto utilizable cuando f_1 y f_2 son bases de representaciones irreducibles de un grupo, es observar sus especies de simetría: si son diferentes, la integral de su producto debe ser nula; si son las mismas, la integral debe ser no nula.

Es importante destacar que la teoría de grupos es muy concreta cuando se trata de fijar si una integral *debe* ser nula; las integrales a las que permite ser no nulas, *pueden* serlo por otras razones no relacionadas con la simetría. Por ejemplo, la distancia N-H en el amoniaco puede ser tan grande que la integral de solapamiento (s_1, s_N) sea cero simplemente porque los orbitales están muy alejados.



15.29 La integral de la función $f = xy$ sobre la región sombreada es cero. En este caso, el resultado es obvio por simple observación, pero en casos menos obvios se puede utilizar la teoría de grupos para llegar a resultados similares.

Ejemplo 15.4 Decidir si una integral debe ser nula (1)

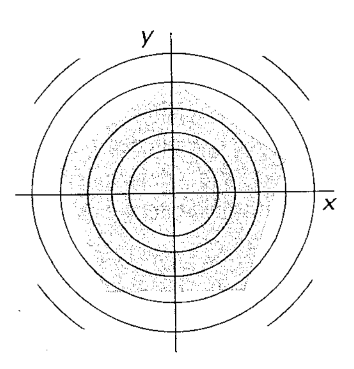
La integral de la función $f = xy$, ¿puede ser no nula cuando se calcula sobre una zona en forma de triángulo equilátero centrado en el origen (Fig. 15.29)?

Método En primer lugar, observar que la integral de una función simple f se puede tratar de la forma establecida considerando $f_1 = f$ y $f_2 = 1$ en la Ec. 7. Por tanto, hay que analizar si f pertenece a la especie de simetría A_1 (o su equivalente) en el grupo puntual del sistema. Hay que identificar el grupo puntual y examinar su tabla de caracteres para ver si f pertenece a A_1 (o su equivalente).

Respuesta Un triángulo equilátero pertenece al grupo puntual D_{3h}. Observando la tabla de caracteres del grupo vemos que xy es un miembro de una base que desarrolla la representación irreducible E'. Por tanto, su integral debe ser nula porque el integrando no tiene componente que desarrolle A_1'.

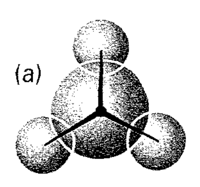
Autoevaluación 15.4 Dada la función $x^2 + y^2$, ¿puede tener una integral no nula sobre un pentágono regular centrado en el origen?

[Sí, Fig. 15.30]

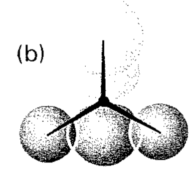


15.30 Integración de una función sobre una zona pentagonal.

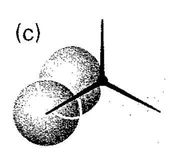
(a)



(b)



(c)



15.31 Orbitales de la misma especie de simetría pueden tener solapamiento no nulo. Este diagrama ilustra los tres orbitales enlazantes que se pueden construir a partir del solapamiento entre (N2*s*, H1*s*) y (N2*p*, H1*s*) en una molécula C_{3v}. (a) a_1; (b) y (c) las dos componentes de los orbitales e doblemente degenerados. (Existen también tres orbitales antienlazantes de la misma especie.)

(b) Orbitales con solapamiento no nulo

Las reglas deducidas hasta ahora nos permiten establecer qué orbitales atómicos de una molécula pueden tener un solapamiento no nulo. Hemos visto que s_N puede tener un solapamiento no nulo con s_1 (la combinación $1s_A + 1s_B + 1s_C$) de manera que a partir del solapamiento (s_N, s_1) se pueden obtener orbitales enlazantes y antienlazantes (Fig. 15.31). La regla general es que *sólo orbitales de la misma especie de simetría pueden tener un solapamiento no nulo, de manera que sólo orbitales de la misma especie de simetría pueden formar combinaciones enlazantes y antienlazantes*. Debemos recordar del Capítulo 14 que la selección de los orbitales atómicos que tienen un solapamiento no nulo constituye la etapa inicial y central de la construcción de orbitales moleculares mediante el método LCAO. Ahora estamos en disposición de relacionar la teoría de grupos y la materia introducida es ese capítulo. Los orbitales moleculares obtenidos a partir de un conjunto determinado de orbitales atómicos con solapamiento no nulo se identifican con la letra minúscula correspondiente a la especie de simetría. Así, los orbitales que surgen del solapamiento (s_N, s_1) se denominan orbitales a_1 (o a_1^*, si se quiere enfatizar que son antienlazantes).

Las combinaciones lineales s_2 y s_3 tienen la especie de simetría E. ¿Tiene el átomo de N orbitales con solapamiento no nulo con estas combinaciones que generen orbitales *e*? La intuición sugiere que con N2p_x y N2p_y sería posible (como se comprueba en las Figs. 15.31b y c). Para confirmar esta conclusión podemos observar que en la tabla de caracteres de C_{3v} las funciones *x* e *y* pertenecen conjuntamente a la especie de simetría E. Por tanto, N2p_x y N2p_y también pertenecen a E y pueden tener un solapamiento no nulo con s_2 y s_3. Esta conclusión se puede comprobar multiplicando los caracteres y viendo que el producto se puede expresar como $E \times E = A_1 + A_2 + E$. La Figura 15.31 muestra los dos orbitales e resultantes (son también dos orbitales e antienlazantes).

La potencialidad del método se pone de manifiesto al analizar si los orbitales *d* del átomo central pueden participar en el enlace. Tal como se ha expuesto anteriormente, la tabla de caracteres de C_{3v} muestra que d_{z^2} tiene simetría A_1 mientras que los pares ($d_{x^2-y^2}$, d_{xy}) y (d_{yz}, d_{zx}) se transforman según E, por lo que se pueden obtener orbitales moleculares a partir del solapamiento (s_1, d_{z^2}) y del de las combinaciones s_2, s_3 con los orbitales *d* tipo E. Si los orbitales *d* son o no importantes en el enlace es una cuestión que la teoría de grupos no puede responder, ya que su grado de implicación depende de consideraciones energéticas, no de simetría.

Ejemplo 15.5 Determinación de qué orbitales pueden contribuir a un enlace

Los cuatro orbitales H1*s* del metano desarrollan $A_1 + T_2$. ¿Con qué orbitales del átomo C pueden solaparse? ¿Qué tipo de enlace sería posible si el átomo C tuviera orbitales *d* disponibles?

Método Observar la tabla de caracteres de T_d (en la *Sección de datos*) y buscar orbitales *s*, *p* y *d* que dasarrollen A_1 o T_2.

Respuesta Un orbital *s* desarrolla A_1, de manera que puede tener un solapamiento no nulo con la combinación A_1 de orbitales H1*s*. Los orbitales C2*p* desarrollan T_2 y pueden tener un solapamiento no nulo con la combinación T_2. Los orbitales d_{xy}, d_{yz} y d_{zx} desarrollan T_2 y pueden solapararse con la misma combinación. Ninguno de los otros orbitales *d* desarrolla A_1 (desarrollan E) y, por tanto, permanecen como orbitales no enlazantes.

Comentario Se deduce que en el metano hay orbitales a_1 resultado del solapamiento (C2*s*, H1*s*) y orbitales t_2 debidos al solapamiento (C2*p*, H1*s*). Los orbitales C3*d* pueden contribuir al último orbital. La configuración con menor energía es probablemente $a_1^2 t_2^6$, con todos los orbitales enlazantes ocupados.

Autoevaluación 15.5 Considerar la molécula octaédrica SF_6, con enlaces generados a partir del solapamiento de los orbitales de S y un orbital $2p$ de cada F dirigido hacia el átomo de S central. Éste último desarrolla $A_{1g} + E_g + T_{1u}$. ¿Qué orbitales de S tienen solapamiento no nulo? Sugerir la configuración más probable del estado fundamental.

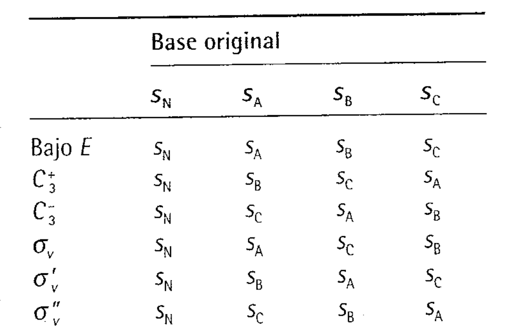
[$3s(A_{1g})$, $3p(T_{1u})$, $3d(E_g)$; $a_{1g}^2 t_{1u}^6 e_g^4$]

(c) Combinaciones lineales adaptadas a la simetría

Hasta ahora sólo hemos considerado la forma de las combinaciones lineales (como s_1, etc.) que tienen una simetría determinada. La teoría de grupos dispone también de la posibilidad de considerar una base arbitraria, o un conjunto de orbitales atómicos (s_A, etc.), como entrada para generar combinaciones de una simetría determinada. Dado que estas combinaciones están adaptadas a la simetría de la molécula se denominan **combinaciones lineales adaptadas a la simetría** (SALC). Las combinaciones lineales adaptadas a la simetría son los bloques constituyentes de los orbitales moleculares LCAO, que incluyen combinaciones tales como $\psi_{1s_A} \pm \psi_{1s_B}$ utilizadas para construir orbitales moleculares en H_2O (Sección 14.8a) y otros ejemplos más complejos vistos posteriormente. La construcción de las SALC es la primera etapa en cualquier tratamiento de orbitales moleculares.

La técnica para construir las SALC se deduce utilizando la gran potencialidad de la teoría de grupos. No expondremos la deducción completa ya que es muy larga, pero presentaremos las conclusiones principales a modo de un conjunto de reglas:

1. Se construye una tabla que muestre el efecto de cada operación sobre cada orbital de la base original.
2. Para generar la combinación de la especie de simetría específica, se toma cada columna y:
   (i) Se multiplica cada miembro de la columna por el carácter de la correspondiente operación.
   (ii) Se suman todos los orbitales de cada columna con los factores determinados en (i).
   (iii) Se divide la suma por el orden del grupo.



	Base original			
	s_N	s_A	s_B	s_C
Bajo E	s_N	s_A	s_B	s_C
C_3^+	s_N	s_B	s_C	s_A
C_3^-	s_N	s_C	s_A	s_B
σ_v	s_N	s_A	s_C	s_B
σ_v'	s_N	s_B	s_A	s_C
σ_v''	s_N	s_C	s_B	s_A

Por ejemplo, para la base (s_N, s_A, s_B, s_C) del NH_3 construimos la tabla que se muestra en el margen. Para generar la combinación de A_1 tomamos sus caracteres (1, 1, 1, 1, 1, 1); las reglas (i) y (ii) conducen a

$$\psi \propto s_N + s_N + \cdots = 6s_N$$

El orden del grupo (el número de elementos) es 6, de manera que la combinación de simetría A_1 que se puede generar a partir de s_N es el mismo s_N. Aplicando el mismo método a la columna encabezada por s_A se obtiene

$$\psi = \tfrac{1}{6}(s_A + s_B + s_C + s_A + s_B + s_C) = \tfrac{1}{3}(s_A + s_B + s_C)$$

A partir de las otras columnas no se obtiene información adicional, ya que conducen al mismo resultado. La combinación que hemos obtenido es justamente la combinación de s_1 utilizada anteriormente (aparte del factor numérico).

Obtendremos ahora el orbital molecular global a partir de la combinación lineal de todas las SALC de las especies de simetría específicas. En este caso, el orbital molecular a_1 es

$$\psi = c_N s_N + c_1 s_1$$

Éste es el límite hasta dónde puede llegar la teoría de grupos. Los coeficientes se deben obtener resolviendo la ecuación de Schrödinger, ya que no surgen directamente de la simetría del sistema.

Cuando se intenta generar una SALC de la especie de simetría E aparece un problema, dado que para representaciones de dimensión 2 o superior las reglas generan sumas de SALC, tal como se ilustra en el siguiente ejemplo. En C_{3v}, los caracteres de E son 2, −1, −1, 0, 0, 0 de manera que bajo la columna de s_N se obtiene

$$\psi = \tfrac{1}{6}(2s_N - s_N - s_N + 0 + 0 + 0) = 0$$

Las otras columnas dan

$$\tfrac{1}{6}(2s_A - s_B - s_C) \quad \tfrac{1}{6}(2s_B - s_A - s_C) \quad \tfrac{1}{6}(2s_C - s_B - s_A)$$

Sin embargo, cualquiera de estas expresiones se puede escribir como suma de las otras dos (no son "linealmente independientes"). La diferencia entre la segunda y la tercera da $\tfrac{1}{2}(s_B - s_C)$ de manera que esta combinación y la primera expresión $\tfrac{1}{6}(2s_A - s_B - s_C)$ son las dos SALC (ahora linealmente independientes) que hemos utilizado en la discusión de los orbitales *e*.

15.6 Integrales nulas y reglas de selección

Integrales de la forma

$$I = \int f_1 f_2 f_3 \, d\tau \qquad (8)$$

son usuales en mecánica cuántica ya que incluyen elementos matriciales de operadores (Sección 11.5d) y es importante conocer si deben ser necesariamente nulas. Para que la integral no sea nula $f_1 f_2 f_3$ debe desarrollar A_1 (o su equivalente). Para comprobar si es así, los caracteres de las tres funciones se multiplican entre sí de la misma manera que en las reglas vistas anteriormente.

Ejemplo 15.6 Decidir si una integral debe ser nula (2)

Para una molécula del grupo C_{2v}, ¿la integral $\int(3d_{z^2})x(3d_{xy})\,d\tau$ es nula?

Método Nos debemos referir a la tabla de caracteres del grupo C_{2v} (Tabla 15.3) y a los caracteres de la representación irreducible desarrollada por $3z^2 - r^2$ (la forma del orbital d_{z^2}), x y d_{xy}; a continuación utilizamos el procedimiento anterior (con una fila más de multiplicaciones). Obsérvese que $3z^2 - r^2 = 2z^2 - x^2 - y^2$.

Respuesta Se construye la siguiente tabla:

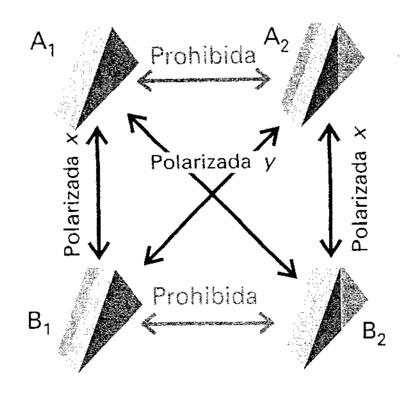
	E	C_2	σ_v	σ_v'	
$f_3 = d_{xy}$	1	1	−1	−1	A_2
$f_2 = x$	1	−1	1	−1	B_1
$f_1 = d_{z^2}$	1	1	1	1	A_1
$f_1 f_2 f_3$	1	−1	−1	1	

Los caracteres son los de B_2 y, por tanto, la integral es necesariamente nula.

Autoevaluación 15.6 ¿Debe ser la integral $\int(2p_x)(2p_y)(2p_z)\,d\tau$ necesariamente nula en un entorno octaédrico?

[No]

En los Capítulos 16 y 17 veremos que la intensidad de una línea espectral generada por una transición molecular entre un estado inicial $|i\rangle$ con función de onda ψ_i y un estado fi-



15.32 Polarizaciones de las transiciones permitidas en una molécula C_{2v}. Las partes sombreadas indican la estructura de los orbitales de las especies de simetría indicadas. La perspectiva de la molécula hace que los triángulos aparezcan distorsionados pero desde el lado cada uno de ellos es un triángulo isósceles.

nal $|f\rangle$ con función de onda ψ_f depende del momento dipolar (eléctrico) de la transición μ_{fi}. La componente z de este vector está definida por

$$\mu_{z,\,fi} = \langle f|\mu_z|i\rangle = -e\int \psi_f^* z \psi_i \, d\tau \qquad [9]$$

siendo $-e$ la carga del electrón. Establecer las condiciones para que esta magnitud (e igual para las componentes x e y) sea nula equivale a especificar las **reglas de selección** para la transición, que son las reglas que determinan si la transición está permitida. El momento de transición tiene la forma de la integral de la Ec. 8 de manera que, una vez conocidas las especies de simetría de los estados, se puede utilizar la teoría de grupos para decidir qué transición tiene el momento dipolar de transición nulo y, por tanto, está prohibida.

A modo de ejemplo, analizaremos si un electrón de un orbital a_1 del H_2O (que pertenece al grupo C_{2v}) puede realizar una transición de momento dipolar a un orbital b_1 (Fig. 15.32). Hay que examinar las tres componentes del momento dipolar de transición, tomando f_2 de la Ec. 8 como x, y y z, sucesivamente. La observación de la tabla de caracteres de C_{2v} muestra que estas componentes se transforman como B_1, B_2 y A_1, respectivamente. Los tres cálculos se desarrollan como sigue:

	componente x				componente y				componente z				
	E	C_2	σ_v	σ_v'	E	C_2	σ_v	σ_v'	E	C_2	σ_v	σ_v'	
f_3	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	B_1
f_2	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	1	1	1	1	
f_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	A_1
$f_1f_2f_3$	1	1	1	1	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	

Solamente el primer producto (con $f_2 = x$) genera A_1, de manera que sólo la componente x del momento dipolar de transición puede ser no nula. Por tanto, se concluye que la transición de dipolo eléctrico entre a_1 y b_1 está permitida. Se puede proseguir para establecer que la radiación emitida (o absorbida) está polarizada en la dirección de las x y tiene su vector campo eléctrico en esta dirección ya que esta forma de radiación se acopla con la componente x del dipolo de transición.

Ejemplo 15.7 Deducción de una regla de selección

¿Está permitida la transición $p_x \rightarrow p_y$ en un entorno tetraédrico?

Método Hay que determinar si el producto $p_y q p_x$, con $q = x$, y o z, desarrolla A_1 utilizando la tabla de caracteres del grupo T_d.

Respuesta El proceso es el siguiente:

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
$f_3\ (p_y)$	3	0	−1	−1	1	T_2
$f_2\ (q)$	3	0	−1	−1	1	T_2
$f_1\ (p_x)$	3	0	−1	−1	1	T_2
$f_1f_2f_3$	27	0	−1	−1	1	

A_1 se da una vez en este conjunto de caracteres, de manera que $p_x \rightarrow p_y$ está permitida.

Comentario Un análisis más detallado (utilizando las matrices representación en lugar de caracteres) muestra que sólo $q = z$ conduce a una integral que puede ser no nula, de manera que la transición está polarizada en la dirección de las z, lo que significa que la radiación electromagnética implicada en la transición tiene su vector eléctrico en esta dirección.

Autoevaluación 15.7 ¿Cuáles son las transiciones permitidas y qué polarización tendrán para un electrón b_1 en una molécula del grupo C_{4v}?

$[b_1 \rightarrow b_1(z);\ b_1 \rightarrow e(x, y)]$

Los siguientes capítulos mostrarán muchos más ejemplos de cómo el uso sistemático de la simetría utilizando las técnicas de la teoría de grupos simplifica en gran manera el análisis de la estructura molecular y de los espectros.

Ideas clave

- ☐ teoría de grupos

Elementos de simetría de los objetos

- ☐ operación de simetría
- ☐ elemento de simetría

15.1 Operaciones y elementos de simetría

- ☐ grupos puntuales
- ☐ grupos espaciales
- ☐ identidad
- ☐ rotación de orden *n*
- ☐ eje principal
- ☐ reflexión
- ☐ plano de simetría
- ☐ inversión
- ☐ centro de simetría
- ☐ rotación impropia de orden *n*
- ☐ eje de rotación impropio de orden *n*

15.2 Clasificación de las moléculas según su simetría

- ☐ sistema de Schoenflies
- ☐ sistema de Hermann-Mauguin
- ☐ sistema internacional
- ☐ grupo cúbico
- ☐ grupo icosaédrico

15.3 Algunas consecuencias inmediatas de la simetría

- ☐ molécula polar
- ☐ molécula quiral
- ☐ par de enantiómeros

Tablas de caracteres

15.4 Tablas de caracteres y operaciones de simetría

- ☐ tabla de caracteres
- ☐ carácter
- ☐ clase
- ☐ orden
- ☐ especies de simetría
- ☐ representaciones irreducibles
- ☐ representación
- ☐ base
- ☐ representación matricial
- ☐ forma diagonal en bloques
- ☐ reducible (representación)
- ☐ suma directa
- ☐ desarrollada (representación)

15.5 Integrales nulas y solapamiento orbital

- ☐ Combinaciones lineales adaptadas a la simetría (SALC)

15.6 Integrales nulas y reglas de selección

- ☐ criterio de nulidad
- ☐ integrales de solapamiento
- ☐ construcción de SALC
- ☐ regla de selección

Lecturas adicionales

Artículos de interés general

F. Rioux, Quantum mechanics, group theory, and C_{60}. *J. Chem. Educ.* **71**, 464 (1994).

G.L. Breneman, Crystallographic symmetry point group notation flow chart. *J. Chem. Educ.* **64**, 216 (1987).

C. Contreras-Ortega, L. Vera y E. Quiroz-Reyes, How great is the Great Orthogonality Theorem? *J. Chem. Educ.* **68**, 200 (1991).

C. Contreras-Ortega, L. Vera y E. Quiroz-Reyes, More than one character table: a warning on the use of the rules of the irreducible representations and their characters. *J. Chem. Educ.* **72**, 821 (1995).

M. Hamermesh, Group theory. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **7**, 365. VCH, New York (1993).

Textos y fuentes de datos e información

F.A. Cotton, *Chemical applications of group theory.* Wiley, New York (1990).

S.F.A. Kettle, *Symmetry and structure: readable group theory for chemists.* Wiley, New York (1995).

E. Heilbronner y J.D. Dunitz, *Reflections on symmetry: in chemistry, and elsewhere.* VCH, Weinheim (1993).

P.W. Atkins y R.S. Friedman, *Molecular quantum mechanics.* Oxford University Press (1997).

D.C. Harris y M.D. Bertolucci, *Symmetry and spectroscopy.* Oxford University Press, New York (1978).

P.W. Atkins, M.S. Child y C.S.G. Phillips, *Tables for group theory.* Oxford University Press (1970).

B.E. Doublas y C. Hollingsworth, *Symmetry in bonding and structure.* Academic Press, New York (1985).

Ejercicios

15.1 (a) La molécula de CH_3Cl pertenece al grupo puntual C_{3v}. Enumerar todos los elementos de simetría del grupo y localizarlos en la molécula.

15.1 (b) La molécula de CCl_4 pertenece al grupo puntual T_d. Enumerar todos los elementos de simetría del grupo y localizarlos en la molécula.

15.2 (a) ¿Cuáles de las siguientes moléculas pueden ser polares: (a) piridina (C_{2v}), (b) nitroetano (C_s), (c) $HgBr_2$ en fase gas ($D_{\infty h}$), (d) $B_3N_3H_6$ (D_{3h})?

15.2 (b) ¿Cuáles de las siguientes moléculas pueden ser polares: (a) CH_3Cl (C_{3v}), (b) $HW_2(CO)_{10}$ (D_{4h}), (c) $SnCl_4$ (T_d)?

15.3 (a) Utilizar propiedades de simetría para determinar si la integral $\int p_x z p_z \, d\tau$ es necesariamente nula para una molécula con simetría C_{4v}.

15.3 (b) Utilizar propiedades de simetría para determinar si la integral $\int p_x z p_z \, d\tau$ es necesariamente nula para una molécula con simetría D_{6h}.

15.4 (a) Demostrar que la transición $A_1 \rightarrow A_2$ está prohibida para una transición de dipolo eléctrico en una molécula C_{3v}.

15.4 (b) ¿Está prohibida la transición $A_{1g} \rightarrow E_{2u}$ para una transición de dipolo eléctrico en una molécula D_{6h}?

15.5 (a) Demostrar que la función xy tiene la especie de simetría B_2 en el grupo C_{4v}.

15.5 (b) Demostrar que la función xyz tiene la especie de simetría A_1 en el grupo D_2.

15.6 (a) Las moléculas pertenecientes a los grupos puntuales D_{2h} o C_{3h} no pueden ser quirales. ¿Qué elementos de estos grupos prohíben la quiralidad?

15.6 (b) Las moléculas pertenecientes a los grupos puntuales T_h o T_d no pueden ser quirales. ¿Qué elementos de estos grupos prohíben la quiralidad?

15.7 (a) El grupo D_2 contiene los elementos E, C_2' y C_2'', con las tres rotaciones binarias alrededor de ejes perperdiculares entre sí. Construir la tabla de multiplicación del grupo.

15.7 (b) El grupo C_{4v} contiene los elementos E, $2C_4$, C_2 y $2\sigma_v$, $2\sigma_d$. Construir la tabla de multiplicación del grupo.

15.8 (a) Identificar los grupos puntuales a los que pertenecen los siguientes objetos: (a) una esfera, (b) un triángulo isósceles, (c) un triángulo equilátero, (d) un lápiz cilíndrico sin punta.

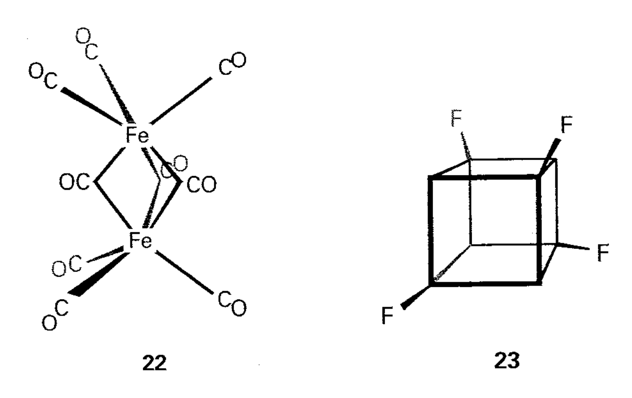
15.8 (b) Identificar los grupos puntuales a los que pertenecen los siguientes objetos: (a) un lápiz cilíndrico con punta, (b) una hélice de tres palas, (c) una mesa de cuatro patas, (d) el lector (aproximadamente).

15.9 (a) Enumerar los elementos de simetría de las siguientes moléculas y determinar los grupos puntuales a los que pertenecen: (a) NO_2, (b) N_2O, (c) $CHCl_3$, (d) $CH_2{=}CH_2$, (e) *cis*-CHBr=CHBr, (f) *trans*-CHCl=CHCl.

15.9 (b) Enumerar los elementos de simetría de las siguientes moléculas y determinar los grupos puntuales a los que pertenecen: (a) naftaleno, (b) antraceno, (c) los tres diclorobencenos.

15.10 (a) Asignar (a) *cis*-dicloroeteno y (b) *trans*-dicloroeteno a sus grupos puntuales.

15.10 (b) Asignar grupos puntuales a las siguientes moléculas: (a) HF, (b) IF_7 (bipirámide pentagonal), (c) XeO_2F_2 ("columpio balancín"), (d) $Fe_2(CO)_9$ (**22**), (e) cubano, C_8H_8, (f) tetrafluorocubano, $C_8H_4F_4$ (**23**).



15.11 (a) ¿Cuáles de las moléculas de los Ejercicios 15.9a y 15.10a pueden ser (a) polares, (b) quirales?

15.11 (b) ¿Cuáles de las moléculas de los Ejercicios 15.9b y 15.10b pueden ser (a) polares, (b) quirales?

15.12 (a) Considerar la molécula de NO_2 del grupo C_{2v}. La combinación $p_x(A) - p_x(B)$ de los dos átomos de O (con x perpendicular al plano) desarrolla A_2. ¿Existe algún orbital del átomo de N central que pueda tener un solapamiento no nulo con esta combinación de orbitales de O? ¿Cómo sería con la molécula de SO_2 que tiene orbitales $3d$ disponibles?

15.12 (b) Considerar la molécula de NO_3^- del grupo C_{3v}. ¿Existe algún orbital del átomo de N central que pueda tener un solapamiento no nulo con la combinación $2p_z(A) - p_z(B) - p_z(C)$ de los tres átomos de O (con z perpendicular al plano)? ¿Cómo sería con la molécula de SO_3, que tiene orbitales $3d$ disponibles?

15.13 (a) El estado fundamental del NO_2 en el grupo C_{2v} es A_1. ¿A qué estados puede ser excitado por transiciones de dipolo eléctrico y qué polarización de la luz es necesario utilizar?

15.13 (b) La molécula de ClO_2 (que pertenece al grupo C_{2v}) está atrapada en un sólido. Se sabe que su estado fundamental es B_1. La luz polarizada según el eje de las y (paralelo a la separación OO) excita a la molécula a un estado superior. ¿Cuál es la simetría de este estado?

15.14 (a) ¿Qué estados del (a) benceno y (b) naftaleno se pueden alcanzar por transiciones de dipolo eléctrico desde su estado fundamental (totalmente simétrico)?

15.14 (b) ¿Qué estados del (a) antraceno y (b) coroneno (**24**) se pueden alcanzar por transiciones de dipolo eléctrico desde su estado fundamental (totalmente simétrico)?

24 Coroneno

15.15 (a) A partir de f_1 = sen θ y f_2 = cos θ, deducir mediante argumentos de simetria y utilizando el grupo C_s que la integral de su producto sobre una zona simétrica alrededor de $\theta = 0$ es nula.

15.15 (b) Determinar si la integral de f_1 y f_2 del Ejercicio 15.15(a) es nula sobre una zona simétrica que es aproximadamente de $\theta = 0$ en el grupo C_{3v}.

Problemas

Problemas numéricos

15.1 Enumerar los elementos de simetría y los grupos puntuales a los que pertenecen las siguientes moléculas: CH_3CH_3 alternado, (b) ciclohexano silla y bote, (c) B_2H_6, (d) $[Co(en)_3]^{3+}$, siendo en la etilendiamina (ignorar su estructura precisa), (e) S_8 en forma de corona. ¿Cuáles de estas moléculas pueden ser (i) polares, (ii) quirales?

15.2 El grupo C_{2h} contiene los elementos E, C_2, σ_h, i. Construir la tabla de multiplicación del grupo (el resultado de todas las multiplicaciones R_iR_j, siendo R_i y R_j operaciones del grupo) y encontrar un ejemplo de una molécula que pertenezca a este grupo.

15.3 El grupo D_{2h} tiene un eje C_2 perpendicular al eje principal y un plano de simetría horizontal. Demostrar que el grupo debe tener necesariamente centro de inversión.

15.4 Considerar la molécula de H_2O que pertenece al grupo C_{2v}. Tomar como base los dos orbitales H1*s* y los cuatro orbitales de valencia del átomo de oxígeno para construir las matrices 6 × 6 que representan el grupo en esta base. Confirmar mediante la multiplicación explícita de matrices (a) $C_2\sigma_v = \sigma_v'$ y (b) $\sigma_v\sigma_v' = C_2$. Confimar, mediante el cálculo de las trazas, que (a) los elementos de simetría de la misma clase tienen el mismo carácter, (b) la representación es irreducible y (c) la base desarrolla $3A_1 + B_1 + 2B_2$.

15.5 Confirmar que la componente *z* del momento angular orbital es una base para una representación irreducible de la simetría A_2 en C_{3v}.

15.6 Las matrices (unidimensionales) $\mathbf{D}(C_3) = 1$ y $\mathbf{D}(C_2) = 1$, y $\mathbf{D}(C_3) = 1$ y $\mathbf{D}(C_2) = -1$ representan ambas en el grupo C_{6v} la multiplicación de grupo $C_3C_2 = C_6$, con $\mathbf{D}(C_6) = +1$ y -1, respectivamente. Utilizar la tabla de caracteres para confirmar estos resultados. ¿Cuáles son las representaciones de σ_v y σ_d en cada caso?

15.7 Construir la tabla de multiplicación de las matrices spin de Pauli, σ, y la matriz unidad 2 × 2:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad \sigma_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

¿Forman un grupo estas cuatro matrices bajo la multiplicación (en el sentido de que $\sigma_i\sigma_j \propto \sigma_k$ para todas las matrices)?

15.8 ¿Qué representación irreducible desarrollan los cuatro orbitales H1*s* del CH_4? ¿Existen orbitales *s* y *p* del átomo de C central que puedan formar orbitales moleculares con ellos? ¿Podrían los orbitales *d*, si estuvieran presentes en el átomo de C, participar en la formación de orbitales en el CH_4?

15.9 Suponer que una molécula de metano se distorsiona a la simetría (a) C_{3v} por alargamiento de un enlace, (b) C_{2v} por una especie de movimiento tijera por el que un ángulo de enlace se abre y el otro se cierra ligeramente. ¿Los orbitales *d* estarían más disponibles para el enlace?

15.10 Las formas algebraicas de los orbitales *f* son una función radial multiplicada por uno de los siguientes factores: (a) $z(5z^2 - 3r^2)$, (b) $y(5y^2 - 3r^2)$, (c) $x(5x^2 - 3r^2)$, (d) $z(x^2 - y^2)$, (e) $y(x^2 - z^2)$, (f) $x(z^2 - y^2)$, (g) xyz. Identificar las representaciones irreducibles desarrolladas por estos orbitales en (a) C_{2v}, (b) C_{3v}, (c) T_d, (d) O_h. Considerar un ion lantánido en el centro de (a) un complejo tetraédrico, (b) un complejo octaédrico. ¿En qué conjunto de orbitales se desdoblan los siete orbitales *f*?

15.11 ¿El producto *xyz* es necesariamente nulo cuando se integra sobre (a) un cubo, (b) un tetraedro, (c) un prisma hexagonal, cada uno de ellos centrado en el origen?

15.12 Considerar la molécula de naftaleno como perteneciente al grupo C_{2v}, con el eje C_2 perpendicular al plano. Clasificar las representaciones irreducibles desarrolladas por los orbitales $2p_z$ del carbono y encontrar sus combinaciones lineales adaptadas a la simetría.

15.13 La molécula de NO_2 pertenece al grupo C_{2v}, con el eje C_2 en la bisectriz del ángulo ONO. Tomando como base los orbitales N2*s*, N2*p* y O2*p*, identificar las representaciones irreducibles que desarrollan y construir las combinaciones lineales adaptadas a la simetría.

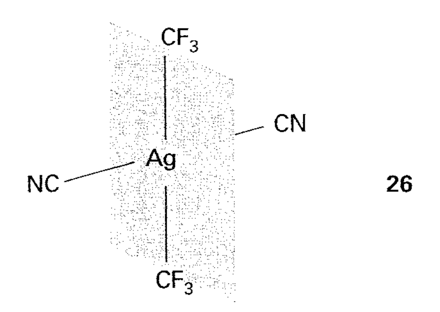
15.14 Construir las combinaciones lineales adaptadas a la simetría de los orbitales $C2p_z$ del benceno y utilizarlas para calcular el determinante secular de Hückel. Este procedimiento conduce a ecuaciones que son mucho más simples de resolver que las obtenidas utilizando los orbitales originales. Demostrar que los orbitales Hückel son los establecidos en la Sección 14.9d.

Problemas adicionales propuestos por Carmen Giunta y Charles Trapp

15.15 B.A. Bovenzi y G. A. Pearce Jr [*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* aceptado, 1997] sintetizaron compuestos de coordinación del ligando tridentado piridina-2,6-diamidoxima ($C_7H_9N_5O_2$, **25**). La reacción con $NiSO_4$ produce un complejo en el que dos de los ligandos prácticamente planos están unidos en ángulo recto a un átomo de Ni. Identificar el grupo puntual y las operaciones de simetría del complejo catiónico $[Ni(C_7H_9N_5O_2)_2]^{2+}$ resultante.

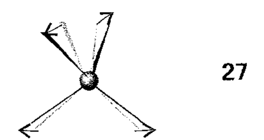
25

15.16 R. Eujen, B. Hoge y D.J. Brauer [*Inorg. Chem.* **36**, 1464 (1997)] prepararon y caracterizaron diferentes complejos aniónicos plano cuadrados de Ag(III). En el complejo [*trans*-$Ag(CF_3)_2(CN)_2]^-$ los grupos Ag-CN son colineales. (a) Suponiendo rotación libre de los grupos CF_3 (esto es, sin tener en cuenta los ángulos AgCF y AgCH), identificar el grupo puntual de este complejo. (b) Suponer ahora que los grupos CF_3 no pueden rotar libremente (por ejemplo, porque el ion está en un sólido). La estructura (**26**) muestra un plano que secciona por la mitad el eje NC-Ag-CN y que es perpendicular a él. Identificar el grupo puntual del complejo si cada grupo CF_3 tiene un enlace CF en este plano (de manera que los grupos CF_3 no apuntan preferencialmente a ningún grupo CN) y los grupos CF_3 están (i) alternados, (ii) eclipsados.

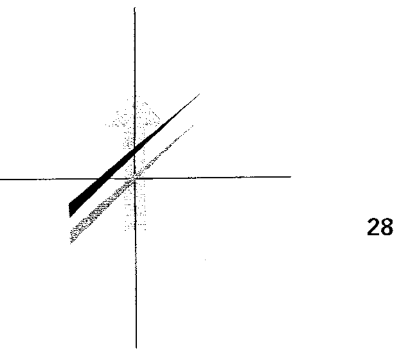


26

15.17 En un estudio mediante ordenador de C.J. Marsden [*Chem. Phys. Letts.* **245**, 475 (1995)] acerca de compuestos AM_x, donde A pertenece al Grupo 14 de la Tabla Periódica y M es un metal alcalino, se muestran algunas desviaciones respecto de la estructura más simétrica de cada fórmula. (a) Por ejemplo, la mayoría de las estructuras AM_4 no son tetraedros y tienen distintos valores de los ángulos de enlace MAM, pudiendo derivarse de un tetraedro mediante la distorsión mostrada en (**27**). ¿Cuál es el grupo puntual de este tetraedro distorsionado? ¿Cuál es la especie de simetría de la distorsión, considerada como una vibración del nuevo grupo menos simétrico? (b) Algunas estructuras AM_6 no son octaédricas, aunque se podrían derivar de un octaedro mediante la traslación del eje



27



28

C-M-C que se muestra en (**28**). ¿Cuál es el grupo puntual de este octaedro distorsionado? ¿Cuál es la especie de simetría de la distorsión, considerada como una vibración del nuevo grupo menos simétrico?

15.18 En un estudio espectroscópico del C_{60}, F. Negri, G. Orlandi y F. Zerbetto [*J. Phys, Chem.* **100**, 10849 (1996)] asignaron picos del espectro de fluorescencia. La molécula tiene una simetría icosaédrica (I_h). El estado electrónico fundamental es A_{1g} y los estados excitados más próximos son T_{1g} y G_g. ¿Están permitidas las transiciones inducidas por fotones desde el estado fundamental a alguno de los estados excitados? Explicar la respuesta. ¿Cuál estaría permitida si la transición estuviera acompañada de una vibración que rompiera la paridad?

15.19 Se sabe que la molécula H_3^+, que juega un papel importante en las reacciones químicas que tienen lugar en las nubes interesterales, es un triángulo equilátero. (a) Identificar sus elementos de simetría y determinar su grupo puntual. (b) Para una representación de esta molécula, considerar los tres orbitales H1*s* y construir las matrices que representan el grupo en esta base. (c) Obtener la tabla de multiplicación del grupo mediante la multiplicación explícita de las matrices. (d) Determinar si la representación es irreducible y, en este caso, dar la representación irreducible obtenida.

15.20 Recientemente se ha hallado el ion H_3^+ en el espacio interestelar y en las atmósferas de Júpiter, Saturno y Urano. Los análogos H_4 aún no han sido hallados y se cree que la estructura plano cuadrada es inestable repecto a la vibración. Para una representación del grupo puntual de esta molécula, considerar los cuatro orbitales H1*s* y determinar si esta representación es irreducible.

16 Espectroscopia 1: espectros rotacional y vibracional

Aspectos generales de la espectroscopia
16.1 Técnicas experimentales
16.2 Intensidades de las líneas espectrales
16.3 Anchura de las líneas

Espectros de rotación pura
16.4 Momentos de inercia
16.5 Niveles de energía de rotación
16.6 Transiciones rotacionales
16.7 Espectros de rotación Raman
16.8 Estadística nuclear y estados rotacionales

Vibraciones de moléculas diatómicas
16.9 Vibraciones moleculares
16.10 Reglas de selección
16.11 Anarmonicidad
16.12 Espectros de vibración-rotación
16.13 Espectros de vibración Raman de moléculas diatómicas

Vibraciones de moléculas poliatómicas
16.14 Modos normales
16.15 Espectros de vibración de moléculas poliatómicas
16.16 Espectros de vibración Raman de moléculas poliatómicas

Ideas clave
Lecturas adicionales
Ejercicios
Problemas

La estrategia general que adoptaremos en este capítulo es establecer expresiones para los niveles de energía de las moléculas y a continuación aplicar reglas de selección y consideraciones sobre las poblaciones para deducir la forma de los espectros. En primer lugar consideraremos los niveles de energía rotacional, veremos cómo derivar expresiones para obtener sus valores y cómo interpretar los espectros de rotación en función de las dimensiones moleculares. No todas las moléculas pueden ocupar todos los estados rotacionales: analizaremos la evidencia experimental de esta restricción y su justificación en función del spin nuclear y del principio de Pauli. A continuación, consideraremos los niveles de energía vibracional de moléculas diatómicas y veremos cómo utilizar las características de los osciladores armónicos desarrolladas en el Capítulo 12. Seguidamente estudiaremos las moléculas poliatómicas y veremos que sus vibraciones se pueden considerar como el resultado de un conjunto de osciladores armónicos independientes, de manera que podremos utilizar los mismos argumentos desarrollados para las moléculas diatómicas. Veremos también que las propiedades de simetría de las vibraciones de las moléculas poliatómicas son útiles para decidir qué modos se pueden estudiar espectroscópicamente.

El origen de las líneas espectrales en la espectroscopia molecular es la emisión o absorción de un fotón al variar la energía de una molécula. La diferencia respecto a la espectroscopia atómica es que la energía de una molécula no sólo puede cambiar como resultado de una transición electrónica, sino también porque puede experimentar cambios en sus estados rotacional y vibracional. Por tanto, los espectros moleculares son más complejos que los atómicos, aunque también contienen información sobre un mayor número de propiedades; su análisis conduce a valores de intensidad, longitud y ángulos de enlace. Los espectros también proporcionan un método para determinar diferentes características moleculares, particularmente dimensiones, formas y momentos dipolares.

En fase gas se pueden observar espectros de rotación pura, en los que sólo cambia el estado rotacional de la molécula. Los espectros de vibración de las muestras gaseosas presentan características debidas a las transiciones rotacionales que acompañan a la excitación de una vibración. Los espectros electrónicos, descritos en el Capítulo 17, muestran características debidas a

transiciones vibracionales y rotacionales que tienen lugar simultáneamente. La manera más simple de tratar esta complejidad creciente es considerar cada tipo de transición por separado y, a continuación, analizar cómo afectan los cambios simultáneos a la forma de los espectros.

Aspectos generales de la espectroscopia

Todos los tipos de espectros tienen aspectos comunes, que serán los que analizaremos en primer lugar. A menudo necesitaremos utilizar relaciones entre la frecuencia, ν, la longitud de onda, λ, y el número de ondas, $\tilde{\nu}$, de la radiación electromagnética que ya han sido definidos en la *Introducción*:

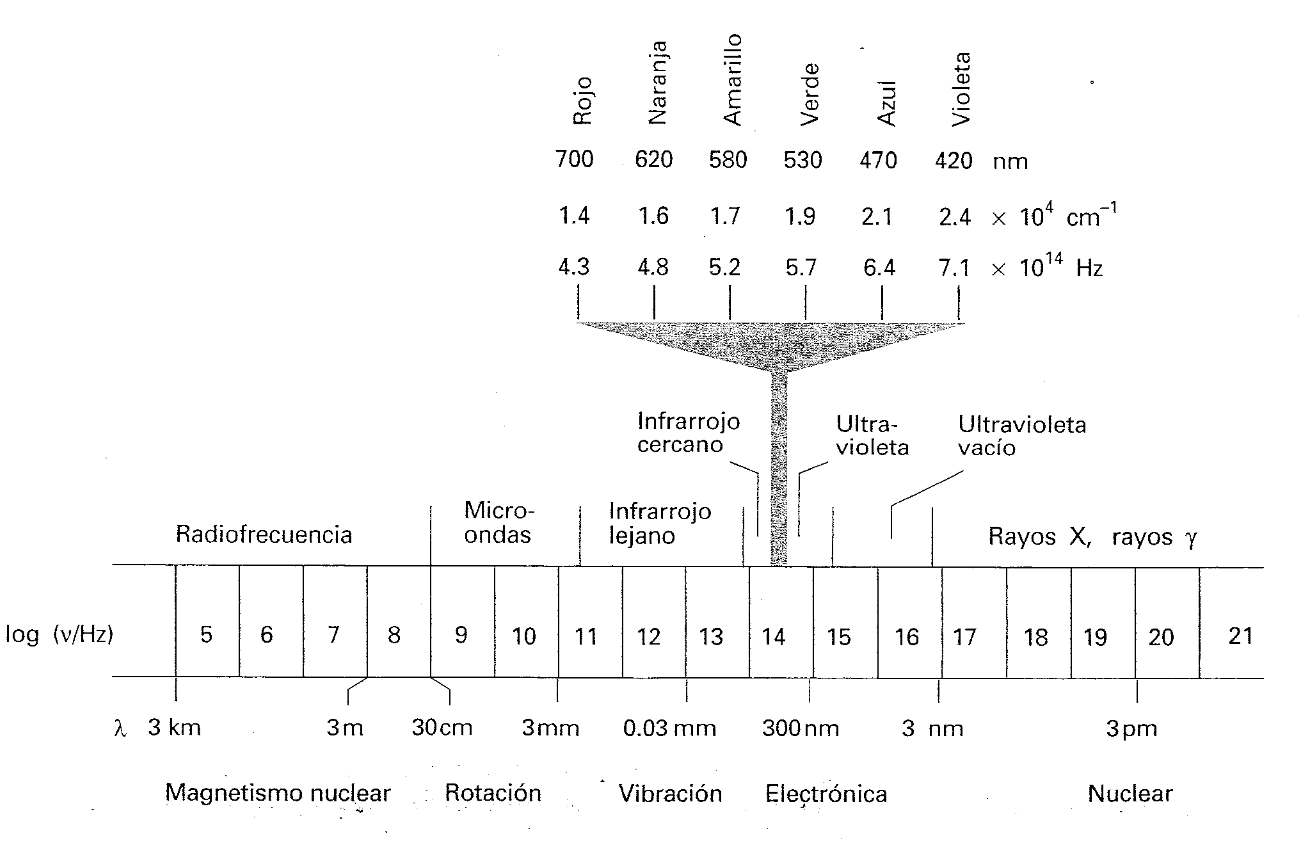
$$\lambda = \frac{c}{\nu} \qquad \tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} \tag{1}$$

Las unidades de los números de ondas son prácticamente siempre la inversa del centímetro (cm^{-1}).

La Figura 16.1 recoge las frecuencias, longitudes de onda y números de ondas de diferentes zonas del espectro electromagnético y anticipa el tipo de excitación molecular característico en cada zona.

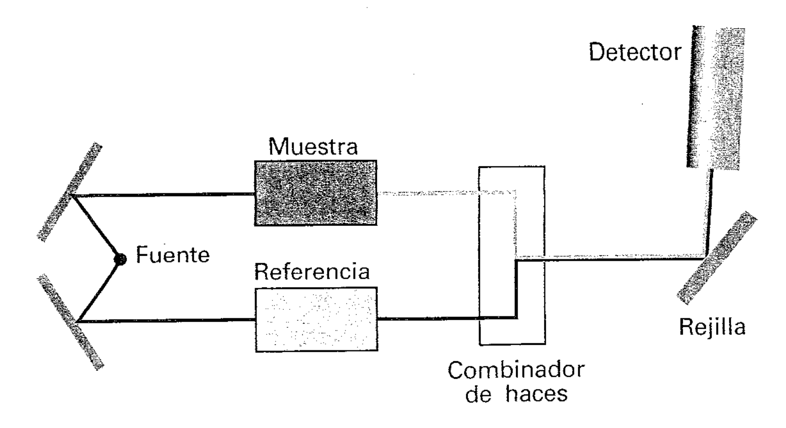
16.1 Técnicas experimentales

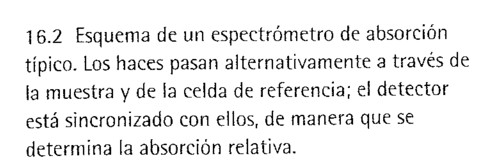
En la **espectroscopia de emisión** una molécula experimenta una transición desde un estado de energía elevada E_1 a uno de menor energía E_2, emitiendo el exceso de energía en forma de fotón. En la **espectroscopia de absorción** se registra la absorción neta[1] de la radiación

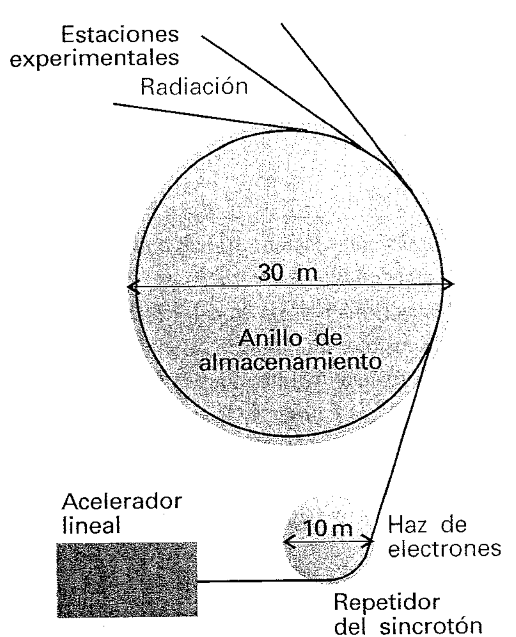


16.1 Espectro electromagnético y clasificación de las regiones espectrales. La banda en la parte inferior de la ilustración indica los tipos de transiciones que absorben o emiten en las distintas zonas. ("Magnetismo nuclear" se refiere a un tipo de transición discutida en el Capítulo 18; "nuclear" en la derecha indica transiciones en núcleos.)

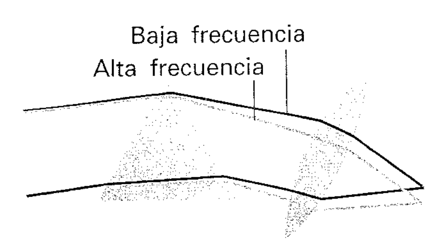
1 Hablamos de absorción *neta* porque al irradiar la muestra con una determinada frecuencia se estimulan tanto la absorción como la emisión y el detector mide la diferencia, la absorción neta.




16.2 Esquema de un espectrómetro de absorción típico. Los haces pasan alternativamente a través de la muestra y de la celda de referencia; el detector está sincronizado con ellos, de manera que se determina la absorción relativa.



16.3 Un anillo de almacenamiento de sincrotón. Los electrones proyectados hacia el anillo por el acelerador lineal y por el repetidor del sincrotón son acelerados a una gran velocidad en el anillo principal. Un electrón en un recorrido curvilíneo está sujeto a una aceleración constante y una carga acelerada irradia energía electromagnética.



16.4 Un elemento dispersante sencillo es un prisma, que separa espacialmente las frecuencias debido a que la materia tiene un índice de refracción más elevado para una radiación de alta frecuencia. La longitud de onda más corta para la que se puede utilizar un prisma de vidrio es de unos 400 nm, mientras que con el cuarzo se puede llegar hasta unos 180 nm.

incidente, prácticamente monocromática (una única frecuencia), a medida que la radiación se va desplazando a lo largo de un intervalo de frecuencias. La energía, $h\nu$, del fotón emitido o absorbido y, por tanto, la frecuencia, ν, de la radiación emitida o absorbida, viene dada por la condición de frecuencia de Bohr

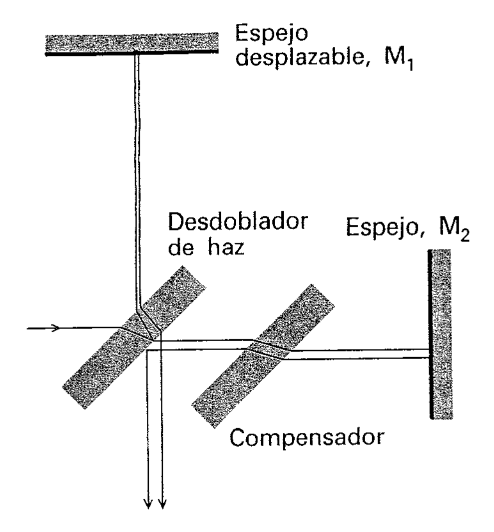
$$h\nu = E_1 - E_2 \qquad (2)$$

Las espectroscopias de emisión y absorción proporcionan la misma información sobre las separaciones entre los niveles energéticos, de manera que generalmente son las consideraciones prácticas las que determinan la técnica a utilizar. Normalmente, la espectroscopia de emisión sólo se emplea en las regiones del visible y ultravioleta, mientras que la de absorción es mucho más utilizada, por lo que nos centraremos esencialmente en ella. Además, los espectros de absorción suelen ser más fáciles de interpretar que los de emisión.

(a) Fuentes de radiación

La Figura 16.2 muestra el esquema general de un espectrómetro. La fuente generalmente produce radiación que se extiende en un intervalo de frecuencias. Para el infrarrojo lejano la fuente es un arco de mercurio introducido en un recipiente de cuarzo, de manera que es el cuarzo caliente el que genera la mayor parte de la radiación. Para el infrarrojo cercano se utiliza un *filamento de Nernst;* este dispositivo consiste en un filamento de cerámica caliente que contiene óxidos de tierras raras (lantánidos), que emiten una radiación muy parecida a la de un cuerpo negro real. Para la región del visible se emplea una lámpara de tungsteno/yodo que produce una luz blanca intensa. Para el ultravioleta cercano se sigue aún utilizando una descarga a través de deuterio gaseoso o xenón en cuarzo. En algunos casos, la fuente genera una radiación monocromática que puede variar dentro de un intervalo de valores. Uno de tales generadores es el *klystron*, que es un dispositivo electrónico usado para generar microondas. Los láser, que serán discutidos con más detalle en el Capítulo 17, generan una radiación electromagnética monocromática que a menudo se puede sintonizar en un amplio intervalo de frecuencias; para cubrir las diferentes zonas del espectro electromagnético se utilizan distintos tipos de láser.

Para ciertas aplicaciones es adecuada la radiación del sincrotón generada por un *anillo de almacenamiento de sincrotón.* En un anillo de almacenamiento de sincrotón un haz de electrones (en realidad, un conjunto de paquetes de electrones con un espaciado muy pequeño) se desplaza a través de un camino circular de varios metros de diámetro. Dado que los electrones que se mueven circularmente son constantemente acelerados por las fuerzas que les mantienen en su camino, generan una radiación (Fig. 16.3). La radiación del sincrotón se da en un amplio intervalo de frecuencias, desde el ultravioleta lejano hasta más allá de los rayos X y, en todos los casos, excepto en la zona de microondas, es mucho más intensa que la que se puede conseguir mediante las fuentes convencionales. El inconveniente de esta fuente es que es tan grande y cara que suele ser una propiedad nacional más que un instrumento de laboratorio.



16.5 Un interferómetro de Michelson. El elemento que desdobla el haz divide el haz incidente en dos con una diferencia de recorridos que depende de la posición del espejo M_1. El compensador asegura que los dos haces pasan por el mismo grosor de material.

(b) El elemento dispersante

En todas las técnicas especializadas que utilizan radiación de microondas monocromática y láser, los espectrómetros de absorción incluyen un componente que separa las frecuencias de la radiación, de manera que se pueda registrar la variación de la absorción con la frecuencia. En los espectrómetros convencionales este componente es un **elemento dispersante** que separa la radiación en distintas direcciones del espacio según su frecuencia.

El elemento dispersante más simple es un prisma de vidrio o de cuarzo que utiliza la variación del índice de refracción con la frecuencia de la radiación incidente (Fig. 16.4). Normalmente, para la mayoría de los materiales el índice de refracción es mayor para la radiación de frecuencia elevada, de manera que es ésta la que experimenta una mayor dispersión al pasar a través del prisma. El problema de que el mismo prisma absorba se puede evitar reemplazándolo por una *rejilla de difracción*, que consiste en una pieza de vidrio o cerámica a la que se le han hecho pequeñas muescas separadas unos 1000 nm (separación comparable a la longitud de onda de la luz visible) y que está recubierta de un depósito de aluminio reflectante. La rejilla provoca interferencia entre las ondas reflejadas en su superficie, produciéndose una interferencia constructiva a unos ángulos específicos que dependen de la longitud de onda de la radiación.

(c) Técnicas de transformada de Fourier

Actualmente, los espectrómetros modernos, y en particular los que trabajan en el infrarrojo, prácticamente siempre utilizan técnicas de **transformada de Fourier** para la detección y análisis de los espectros. El punto crucial de un espectrómetro con transformada de Fourier es un *interferómetro de Michelson*, que es un dispositivo que analiza las frecuencias presentes en una señal compuesta. La señal total que proviene de una muestra se puede asimilar a un acorde tocado con un piano y la transformada de Fourier de la señal es equivalente a la separación del acorde en sus notas individuales: su espectro.

Un interferómetro de Michelson trabaja desdoblando el haz de la muestra en dos e introduciendo una diferencia de recorridos variable, p, entre ellos (Fig. 16.5). Cuando las dos componentes se recombinan existe una diferencia de fase entre ellas, de manera que interfieren constructiva o destructivamente dependiendo del camino recorrido. La señal detectada oscila a medida que las dos componentes están alternativamente en fase o fuera de fase al cambiar la diferencia de caminos recorridos (Fig. 16.6). Si la radiación tiene un número de ondas $\tilde{\nu}$, la intensidad de la señal detectada debida a la radiación que se encuentra en el intervalo entre $\tilde{\nu}$, y $\tilde{\nu} + \mathrm{d}\tilde{\nu}$, que simbolizaremos como $I(p, \tilde{\nu})\,\mathrm{d}\tilde{\nu}$, varía con p según

$$I(p, \tilde{\nu})\,\mathrm{d}\tilde{\nu} = I(\tilde{\nu})\,(1 + \cos 2\pi\tilde{\nu}p)\,\mathrm{d}\tilde{\nu} \qquad (3)$$

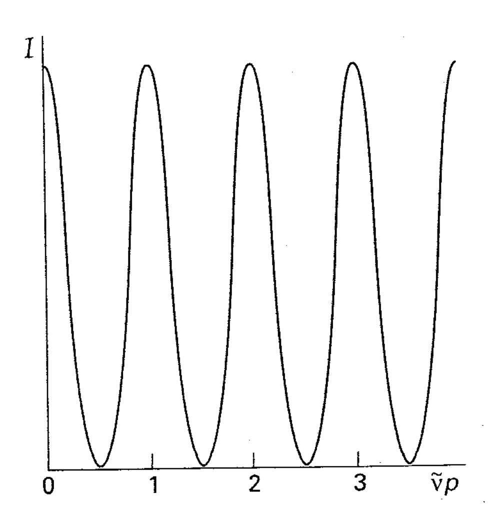
Por tanto, el interferómetro convierte la componente de la señal con un determinado número de ondas en una variación de la intensidad de la radiación recogida por el detector. Una señal real consiste en una radiación que se extiende en un amplio intervalo de números de ondas, de manera que la intensidad total en el detector, que indicaremos mediante $I(p)$, es la suma de todas las contribuciones correspondientes de todos los números de ondas de la señal (Fig. 16.7):

$$I(p) = \int_0^\infty I(p, \tilde{\nu})\,\mathrm{d}\tilde{\nu} = \int_0^\infty I(\tilde{\nu})\,(1 + \cos 2\pi\tilde{\nu}p)\,\mathrm{d}\tilde{\nu} \qquad (4)$$

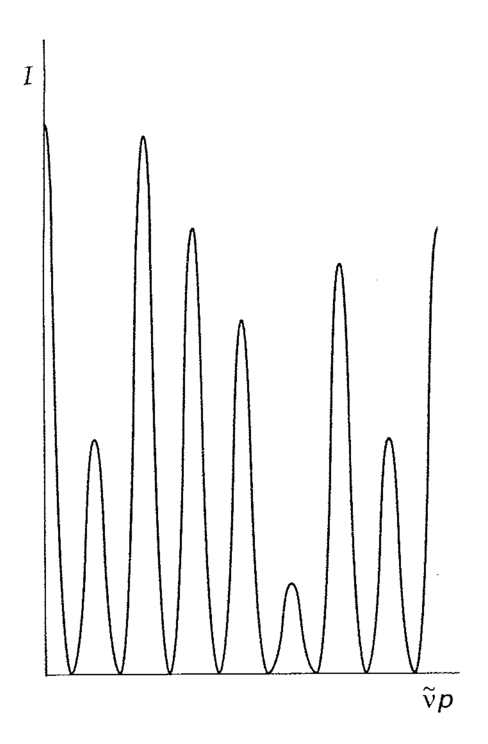
El problema es determinar $I(\tilde{\nu})$, la variación de la intensidad con el número de ondas, que es el espectro deseado, a partir de $I(p)$ Este procedimiento es una técnica matemática estándar conocida como "transformación de Fourier" que da su nombre a este tipo de espectroscopia. En este caso,

$$I(\tilde{\nu}) = 4\int_0^\infty \{I(p) - \tfrac{1}{2}I(0)\}\cos 2\pi\tilde{\nu}p\,\mathrm{d}p \qquad (5)$$

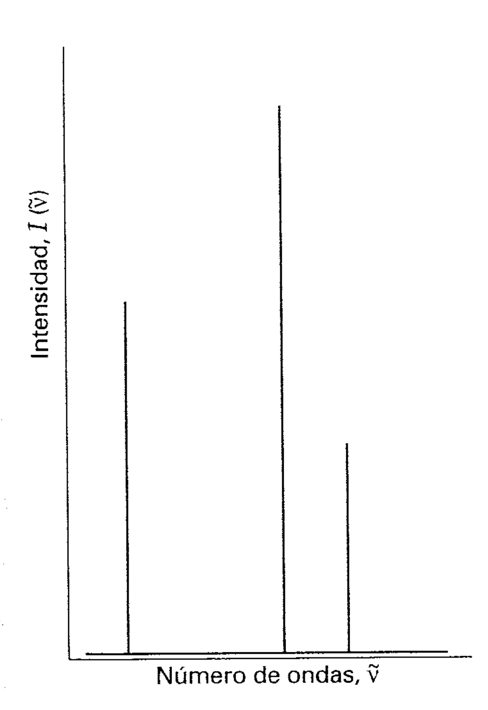
donde $I(0)$ viene dada por la Ec. 4 con $p = 0$. Esta integración la realiza un ordenador co-



16.6 Interferograma generado a medida que varía la longitud del recorrido, p, en el interferómetro de la Fig. 16.5. La radiación sólo tiene una componente a una única frecuencia.



16.7 Interferograma obtenido cuando en la radiación existen diferentes frecuencias (en este caso tres).



16.8 Las tres componentes de la frecuencia y sus intensidades que justifican el aspecto del interferograma de la Fig. 16.7. Este espectro es la transformada de Fourier del interferograma y es consecuencia de las tres frecuencias contribuyentes.

nectado al espectrómetro y la respuesta, $I(\tilde{\nu})$, es el espectro de absorción de la muestra (Fig. 16.8).[2]

La ventaja más importante de este procedimiento por transformada de Fourier es que se registra de forma continua toda la radiación emitida por la fuente, contrariamente a lo que ocurre en un espectrómetro en el que el monocromador descarta la mayor parte de la radiación generada. Debido a este hecho, los espectrómetros con transformada de Fourier tienen una sensibilidad mayor que los convencionales. La resolución que pueden alcanzar se determina a partir de la diferencia de recorridos máxima, p_{max}, del interferómetro:

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{2p_{max}} \tag{6}$$

Para una resolución de 0.1 cm^{-1} hace falta una diferencia máxima entre caminos recorridos de 5 cm.

(d) Detectores

El tercer componente de un espectrómetro es el **detector**, dispositivo que convierte la radiación incidente en intensidad eléctrica para que se pueda procesar la señal o registrarla. Los dispositivos semiconductores sensibles a la radiación, similares a los *dispositivos de carga acoplada* (CCD) son cada vez más utilizados para realizar esta función. Un detector de microondas típico es un *diodo cristalino* consistente en una punta de tungsteno en contacto con un semiconductor como el germanio, silicio o arseniuro de galio.

Normalmente, la intensidad de radiación que llega al detector se modula porque es más fácil amplificar señales alternadas que una señal estacionaria. En algunos casos, el haz se corta mediante un obturador que gira, mientras que en otros casos se modulan las propias características de absorción de la muestra. Las maneras de conseguir este último tipo de modulación se exponen más adelante y en el Capítulo 18.

(e) La muestra

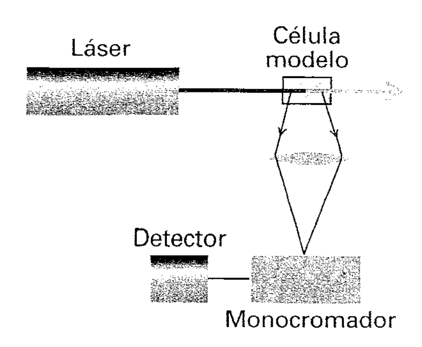
La mayor resolución se obtiene en muestras gaseosas y a una presión lo suficientemente baja como para que las colisiones entre moléculas sean poco frecuentes. Las muestras gaseosas son esenciales para la espectroscopia de rotación (microondas), ya que sólo en este estado las moléculas pueden girar libremente. Para conseguir una absorción suficiente, los recorridos a través de la muestra deben ser muy largos, del orden de metros, lo que se consigue multiplicando los haces mediante espejos paralelos situados en los extremos de la cavidad que contiene la muestra.

El intervalo más usual para la espectroscopia de infrarrojo es entre 4000 cm^{-1} y 625 cm^{-1}. Tanto el vidrio ordinario como el cuarzo absorben en esta zona, lo que obliga a utilizar otro material para las ventanas; normalmente, la muestra es un líquido colocado entre ventanas de cloruro sódico (que es transparente hasta 625 cm^{-1}) o de bromuro potásico (que es transparente hasta 400 cm^{-1}). Otros métodos de preparación incluyen el molido de la muestra y la formación de una pasta con "Nujol", un aceite de hidrocarburos, o preparar un pastilla sólida mediante presión (por ejemplo, con bromuro de potasio en polvo).

(f) Espectroscopia Raman

En la **espectroscopia Raman** los niveles de energía de las moléculas se estudian analizando las frecuencias presentes en la radiación dispersada por las moléculas. En un experimento típico, un haz incidente monocromático pasa a través de la muestra y se registra la radiación dispersada en la dirección perpendicular al haz (Fig. 16.9). Alrededor de 1 entre 10^7 de los fotones del haz incidente choca con las moléculas, les cede parte de su energía y sale con

2 De forma más precisa, es el *espectro de transmisión*, ya que la señal depende de la intensidad transmitida. Sin embargo, se obtiene la misma información a partir de los espectros de absorción y de transmisión, utilizándose normalmente el primer término.



16.9 Dispositivo adoptado en espectroscopia Raman. La radiación dispersada se registra en ángulo recto respecto a la radiación incidente.

una energía inferior. Estos fotones dispersados constituyen la **radiación Stokes** de baja frecuencia. Otros fotones pueden recoger energía de las moléculas (si están previamente excitadas) y salen como la **radiación anti-Stokes** de alta frecuencia. La componente de la radiación dispersada en la dirección de avance sin cambio de frecuencia es la **radiación Rayleigh**.

Las variaciones de frecuencia de la radiación dispersada son muy pequeñas, de manera que para observarlas es necesario que la radiación incidente sea muy monocromática. Además, la intensidad de la radiación dispersada es también pequeña, por lo que la radiación incidente debe ser intensa. Los láser son ideales en ambos aspectos y han desplazado completamente al mercurio utilizado inicialmente. Aunque los espectros Raman con láser se estudiaban originalmente utilizando radiación incidente visible o ultravioleta, actualmente se utiliza radiación del infrarrojo cercano, ya que evita las complicaciones debidas a la estimulación de la fluorescencia (Sección 17.3). La detección normalmente se realiza con un dispositivo semiconductor. La espectroscopia Raman se suele utilizar de forma complementaria a la de infrarrojo, ya que, tal como veremos, ambas obedecen a distintas reglas de selección.

16.2 Intensidades de las líneas espectrales

La relación entre la intensidad transmitida, I, y la incidente, I_0, a una frecuencia dada es la **transmitancia**, T, de la muestra a esta frecuencia:

$$T = \frac{I}{I_0} \qquad [7]$$

Empíricamente se observó que la intensidad transmitida depende de la longitud de la muestra, l, y de la concentración molar de la especie que absorbe, [J], de acuerdo con la **ley de Beer-Lambert**:

$$I = I_0\, 10^{-\varepsilon[\mathrm{J}]l} \qquad (8)$$

La magnitud ε es el **coeficiente de absorción molar** (su nombre antiguo, aún muy utilizado, era el de "coeficiente de extinción"). El coeficiente de absorción molar depende de la frecuencia de la radiación incidente y es mayor donde la absorción es más intensa. Sus dimensiones son de 1/(concentración × longitud) y se expresan normalmente en litros por mol y por centímetro (L $\mathrm{mol^{-1}\ cm^{-1}}$).[3] La forma de la Ec. 7 sugiere la introducción de la **absorbancia**, A, de la muestra a un determinado número de ondas según

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{o } A = -\log T \qquad [9]$$

de manera que la ley de Beer-Lambert se convierte en

$$A = \varepsilon\,[\mathrm{J}]\,l \qquad (10)$$

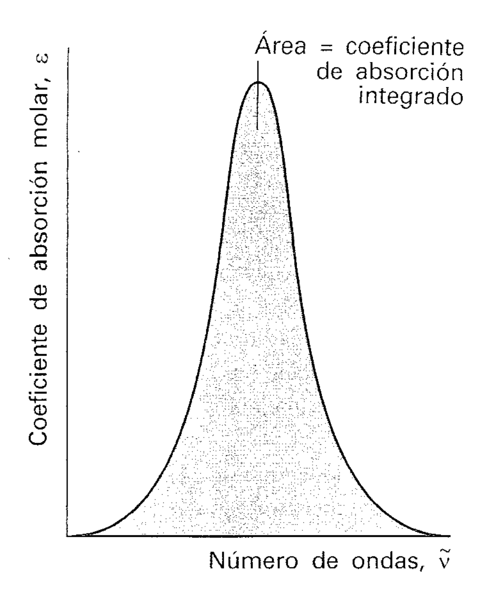
El producto $\varepsilon\,[\mathrm{J}]\,l$ se conoce formalmente como la *densidad óptica* de la muestra.

Justificación 16.1

La ley de Beer-Lambert es un resultado empírico, aunque su forma es fácilmente justificable. La disminución de intensidad, $\mathrm{d}I$, que tiene lugar cuando la luz pasa a través de una capa de grosor $\mathrm{d}l$ que contiene una especie absorbente J a una concentración molar [J], es proporcional al grosor de la capa, a la concentración de J y a la intensidad incidente I (porque, como veremos a continuación, la velocidad de absorción es proporcional a la intensidad). Por tanto, podemos escribir

$$\mathrm{d}I = -\kappa\,[\mathrm{J}]\,I\,\mathrm{d}l$$

3 Las unidades alternativas son $\mathrm{cm^2\ mol^{-1}}$. Este cambio de unidades enfatiza el hecho de que ε es una sección transversal molar para la absorción y que, cuanto mayor es la sección de la molécula para la absorción, mayor es su capacidad para bloquear el paso de la radiación incidente.



16.10 La intensidad de una transición es el área en la representación del coeficiente de absorción molar frente al número de ondas de la radiación incidente.

donde κ (kappa) es el coeficiente de proporcionalidad, o de forma equivalente:

$$\frac{dI}{I} = -\kappa[J]\,dl$$

Esta expresión es aplicable a todas las capas en las que podamos imaginar que está dividida la muestra. Por tanto, cuando la intensidad incidente en una cara de la muestra es I_0, para obtener la intensidad emergente de una muestra de grosor l sumamos todos los cambios sucesivos:

$$\int_{I_0}^{I} \frac{dI}{I} = -\kappa \int_0^l [J]\,dl$$

Si la concentración es uniforme, [J] es independiente de la posición y la expresión se integra a

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\kappa[J]\,l$$

Esta expresión se convierte en la ley de Beer-Lambert después de convertir el logaritmo a base 10 utilizando $\ln x = (\ln 10) \log x$ y reemplazando κ por $\varepsilon \ln 10$.

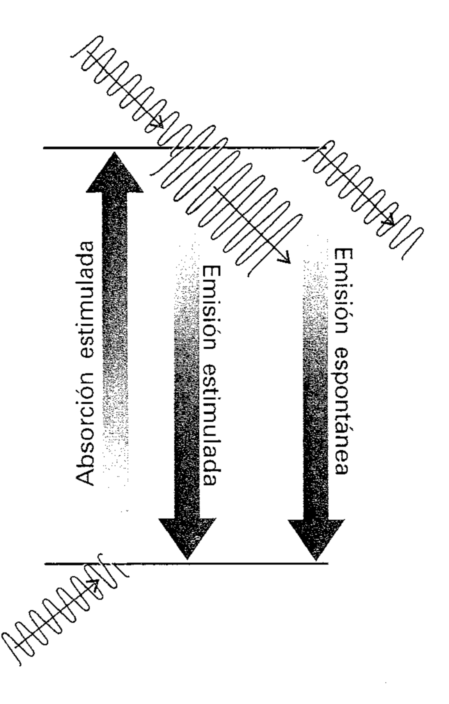
Ilustración

La ley de Beer-Lambert implica que la intensidad de la radiación electromagnética transmitida a través de una muestra a un determinado número de ondas disminuye exponencialmente con el grosor de la muestra y con la concentración molar. Si la transmitancia es 0.1 para un recorrido de 1 cm (correspondiente a un 90 % de reducción de la intensidad), sería de $(0.1)^2 = 0.01$ para un recorrido doble (correspondiente a un 99 % de reducción de la intensidad global).

El valor máximo del coeficiente de absorción molar, ε_{max}, es un indicador de la intensidad de la transición. Sin embargo, dado que las bandas de absorción normalmente se extienden sobre un amplio intervalo de números de ondas, dar el coeficiente de absorción a un número de ondas determinado puede no proporcionar una información real de la intensidad de una transición. El **coeficiente de absorción integrado**, $\mathcal{A}$, es la suma de los coeficientes de absorción sobre la banda completa (Fig. 16.10) y corresponde al área bajo la curva en la representación del coeficiente de absorción molar frente al número de ondas:

$$\mathcal{A} = \int_{\text{banda}} \varepsilon(\tilde{\nu})\,d\tilde{\nu} \qquad [11]$$

Para líneas de anchura similar, los coeficientes de absorción integrados son proporcionales a la altura de las líneas.



16.11 Procesos que explican la absorción y emisión de la radiación y el hecho de que se alcance el equilibrio térmico. El estado excitado puede volver al estado inferior, ya sea de forma espontánea o por un proceso estimulado por la radiación presente a la frecuencia de transición.

(a) Intensidades de absorción

Einstein identificó tres contribuciones a las transiciones entre estados. La **absorción estimulada** es la transición desde un estado de baja energía a uno de energía superior provocada por un campo electromagnético que oscila a la frecuencia de la transición. Cuanto más intenso es el campo electromagnético (la radiación incidente), mayor es la velocidad a la que se inducen las transiciones y más intensa es la absorción por parte de la muestra (Fig. 16.11). La expresión dada por Einstein para la velocidad de transición, w, desde el estado inferior al superior es[4]

$$w = B\rho \qquad (12)$$

4 Concretamente, w es la velocidad de variación de la probabilidad de que la molécula esté en el estado superior: $w = dP/dt$.

La constante B es el **coeficiente de absorción estimulada de Einstein** y $\rho\,d\nu$ es la densidad de energía de la radiación en el intervalo de frecuencias entre ν y $\nu + d\nu$, siendo ν la frecuencia de la transición. Cuando se expone una molécula a la radiación del cuerpo negro de una fuente a una temperatura T, ρ viene dada por la distribución de Planck (Ec. 11.5):[5]

$$\rho = \frac{8\pi h\nu^3/c^3}{e^{h\nu/kT} - 1} \tag{13}$$

En principio, podemos considerar que B es un parámetro empírico que caracteriza la transición: si B es grande, una intensidad dada de la radiación incidente va a inducir transiciones intensas y la muestra presentará una absorción fuerte. La **velocidad total de absorción**, W, es el número de moléculas excitadas en un cierto intervalo dividido por la duración del intervalo y coincide con la velocidad de transición de una molécula multiplicado por el número de moléculas en el estado inferior, N: $W = Nw$.

Einstein consideró que la radiación también era capaz de inducir una transición de la molécula desde el estado de mayor energía al inferior, generando un fotón de frecuencia ν. Así, la velocidad de esta emisión estimulada es

$$w' = B'\rho \tag{14}$$

siendo B' el **coeficiente de emisión estimulada de Einstein**. Obsérvese que sólo la radiación de la misma frecuencia que la transición puede hacer que un estado excitado caiga a un estado inferior. Sin embargo, Einstein se dio cuenta de que la emisión estimulada no es el único camino por el que un estado excitado puede generar radiación y volver al estado inferior y sugirió que un estado excitado puede sufrir una **emisión espontánea** a una velocidad independiente de la intensidad de la radiación (de cualquier frecuencia) presente. Así, la velocidad total de transición desde el estado superior al inferior es:

$$w' = A + B'\rho \tag{15}$$

La constante A es el **coeficiente de emisión espontánea de Einstein**. La velocidad total de emisión es

$$W' = N'(A + B'\rho) \tag{16}$$

siendo N' la población del estado de mayor energía.

Como veremos en la *Justificación 16.2*, Einstein demostró que los coeficientes de absorción y emisión estimuladas son iguales y que el coeficiente de emisión espontánea está relacionado con ellos mediante

$$A = \left(\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\right) B \tag{17}$$

Justificación 16.2

En equilibrio térmico, las velocidades totales de emisión y absorción son iguales y:

$$NB\rho = N'(A + B'\rho)$$

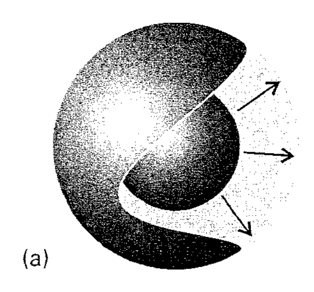
Esta expresión se reordena a

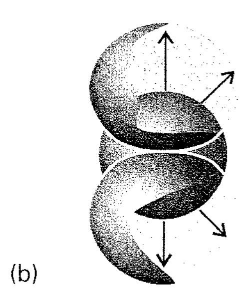
$$\rho = \frac{N'A}{NB - N'B'} = \frac{A/B}{N/N' - B'/B} = \frac{A/B}{e^{h\nu/kT} - B'/B}$$

En el último paso hemos utilizado la expresión de Boltzmann (ver *Introducción*) para la relación entre las poblaciones de los estados de energías E y E':

$$\frac{N'}{N} = e^{-h\nu/kT} \qquad h\nu = E' - E$$

5 La forma ligeramente diferente de la distribución es debida a que ρ en la Ec. 11.5 se utiliza para la densidad de energía escrita como $\rho\,d\lambda$ y que ahora se escribe como $\rho\,d\nu$, con $|d\lambda| = (c/\nu^2)\,d\nu$.


(a)


(b)

16.12 Cuando un electrón 1*s* se convierte en un electrón 2*s* existe una migración esférica de carga y no hay momento dipolar asociado a la migración; esta transición está prohibida por dipolo eléctrico. (b) Contrariamente, cuando un electrón 1*s* se convierte en un electrón 2*p*, existe un dipolo asociado a la migración de carga; esta transición está permitida. (Existen efectos sutiles, que este diagrama no intenta explicar, debidos al signo de la función de onda que dan un cierto carácter dipolar a la migración de carga.)

Este resultado es el mismo que el de la distribución de Planck (Ec. 13) que describe la densidad de radiación en equilibrio térmico. Además, comparando las dos expresiones para ρ se concluye que $B' = B$ y que A está relacionado con B mediante la Ec. 17.

El hecho de que la emisión espontánea se haga más importante al aumentar la frecuencia es una conclusión muy importante, como veremos al considerar los láser (Sección 17.5). La igualdad de los coeficientes de absorción y emisión estimuladas implica que, para dos estados con la misma población, la velocidad de la emisión estimulada es la misma que la de la absorción estimulada y, por tanto, no hay absorción neta.

A las frecuencias relativamente bajas de las transiciones rotacionales y vibracionales podemos ignorar la emisión espontánea y considerar que las intensidades de estas transiciones son función de la emisión y absorción estimuladas. Así, la velocidad de absorción neta viene dada por

$$W_{\text{neta}} = NB\rho - N'B'\rho = (N - N')\,B\rho \tag{18}$$

y es proporcional a la diferencia de poblaciones entre los dos estados implicados en la transición.

(b) Reglas de selección y momentos de transición

El concepto de "regla de selección" lo vimos ya en las Secciones 13.3 y 15.6 relacionado con la posibilidad de que una transición estuviera permitida o prohibida. Las reglas de selección son también aplicables a los espectros moleculares y la forma que adoptan depende del tipo de transición. La idea clásica subyacente es que para que una molécula sea capaz de interaccionar con el campo electromagnético y absorber o emitir un fotón de frecuencia ν, debe tener, al menos durante un instante, un dipolo que oscile a esta frecuencia. En mecánica cuántica este dipolo instantáneo se expresa en función del momento dipolar de transición, $\boldsymbol{\mu}_{\text{fi}}$, entre los estados $|\text{i}\rangle$ y $|\text{f}\rangle$:

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{fi}} = \langle \text{f}|\boldsymbol{\mu}|\text{fi}\rangle = \int \psi_{\text{f}}^{*}\boldsymbol{\mu}\,\psi_{\text{i}}\,\mathrm{d}\tau \tag{19}$$

siendo $\boldsymbol{\mu}$ el operador momento dipolar eléctrico. Se puede suponer que el tamaño del dipolo de transición es una medida de la redistribución de carga que acompaña a la transición: una transición será activa (y generará o absorberá fotones) sólo si la redistribución de cargas que la acompaña es dipolar (Fig. 16.12).

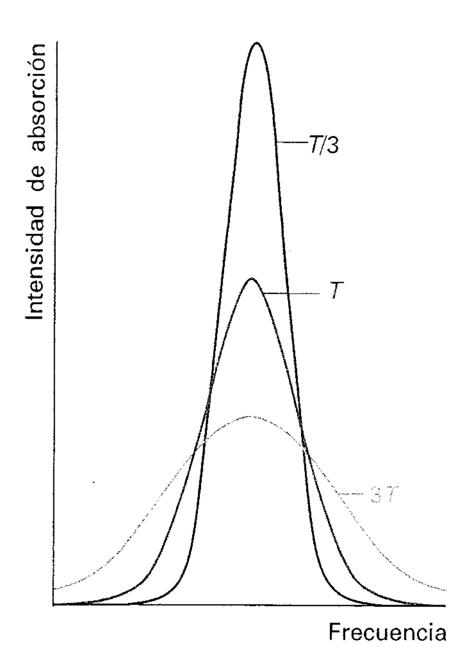
El coeficiente de absorción (y emisión) estimulada y, por tanto, la intensidad de la transición, es proporcional al cuadrado del momento dipolar de transición y un análisis detallado muestra que

$$B = \frac{|\boldsymbol{\mu}_{\text{fi}}|^2}{6\varepsilon_0\hbar^2} \tag{20}$$

La transición contribuirá al espectro sólo si el momento de transición es no nulo. Por tanto, para establecer las reglas de selección debemos establecer las condiciones para las que $\boldsymbol{\mu}_{\text{fi}} \neq 0$.

Una **regla de selección general** especifica las características generales que debe tener una molécula para presentar un espectro de un determinado tipo. Por ejemplo, veremos que una molécula tiene espectro de rotación sólo si tiene un momento dipolar eléctrico permanente. Esta regla, y otras parecidas para otro tipo de transiciones, se explicarán en las diferentes secciones de este capítulo.

El estudio detallado de los momentos de transición conduce a las **reglas de selección específicas**, que expresan las transiciones permitidas en función de las variaciones de números cuánticos. Hemos visto ya ejemplos de reglas de selección específicas al discutir los espectros atómicos (Sección 13.3), como la regla $\Delta l = \pm 1$ para el número cuántico de momento angular. Las reglas de selección específicas a menudo se pueden interpretar en función de las variaciones de momento angular provocadas por un fotón (con su momento angular de spin



16.13 La forma de una línea espectral con ensanchamiento Doppler refleja la distribución de Maxwell de velocidades de la muestra a la temperatura del experimento. Obsérvese que la línea se ensancha al incrementar la temperatura.

intrínseco $s = 1$) que entra o sale de una molécula y las discutiremos una vez que hayamos establecido los números cuánticos necesarios para describir la rotación y la vibración.

16.3 Anchura de las líneas

Diferentes efectos contribuyen a la anchura de las líneas espectrales. Algunas de estas contribuciones se pueden modificar variando las condiciones y para conseguir una alta resolución es necesario saber cómo minimizarlas. Otras contribuciones no se pueden modificar, representando una limitación inherente a la resolución.

(a) Ensanchamiento Doppler

En muestras gaseosas un ensanchamiento importante lo provoca el llamado **efecto Doppler**, el desplazamiento de la frecuencia de la radiación provocado por el acercamiento o alejamiento de la fuente respecto al observador. Cuando una fuente que emite radiación electromagnética a una frecuencia ν se mueve con una velocidad s relativa a un observador, este observador detecta radiación de frecuencia

$$\nu_{\text{alejamiento}} = \nu\left(\frac{1 - s/c}{1 + s/c}\right)^{1/2} \qquad \nu_{\text{acercamiento}} = \nu\left(\frac{1 + s/c}{1 - s/c}\right)^{1/2} \tag{21}$$

siendo c la velocidad de la luz. Para velocidades no relativistas ($s \ll c$) estas expresiones se simplifican a

$$\nu_{\text{alejamiento}} \approx \frac{\nu}{1 + s/c} \qquad \nu_{\text{acercamiento}} \approx \frac{\nu}{1 - s/c} \tag{22}$$

En un gas las moléculas alcanzan grandes velocidades, de manera que un observador estacionario detecta el correspondiente desplazamiento Doppler de las frecuencias. Algunas moléculas se acercan al observador, otras se alejan; unas se mueven rápidamente, otras lentamente. La "línea" espectral observada es el perfil de absorción o de emisión resultante de todos los desplazamientos Doppler. El perfil refleja la distribución de velocidades moleculares paralelas a la línea de mira (Sección 1.3), que es la curva gaussiana en forma de campana (según e^{-x^2}). La forma de la línea Doppler es también gaussiana (Fig. 16.13) y los cálculos muestran que, a una temperatura T y si la masa de la molécula es m, la anchura de la línea a media altura (en función de la frecuencia o del número de ondas) es

$$\delta\nu = \frac{2\nu}{c}\left(\frac{2kT\ln 2}{m}\right)^{1/2} \qquad \delta\lambda = \frac{2\lambda}{c}\left(\frac{2kT\ln 2}{m}\right)^{1/2} \tag{23}$$

Para una molécula como el N_2 a temperatura ambiente ($T \approx 300$ K), $\delta\nu/\nu \approx 2.3 \times 10^{-6}$. Para una transición rotacional típica con un número de ondas de 1 cm^{-1} (correspondiente a una frecuencia de 30 GHz), la anchura de la línea es de unos 70 kHz.

El ensanchamiento Doppler aumenta con la temperatura ya que las moléculas alcanzan un intervalo de velocidades más amplio. Por tanto, para obtener espectros con el mínimo ensanchamiento es mejor trabajar a bajas temperaturas.

(b) Ensanchamiento por tiempo de vida

Experimentalmente se observa que las líneas espectroscópicas de muestras en fase gas no son infinitamente agudas, aunque prácticamente se haya eliminado el efecto Doppler trabajando a bajas temperaturas. Este mismo hecho se observa en los espectros de muestras en fase condensada y en disolución. Este ensanchamiento residual es debido a efecto mecanocuánticos. En particular, cuando se resuelve la ecuación de Schrödinger para un sistema que evoluciona con el tiempo se obtiene que es imposible especificar exactamente los niveles de energía. Si en promedio un sistema persiste en un estado durante un tiempo τ, que es el **tiempo de vida** del estado, sus niveles de energía están expandidos en una magnitud del orden de δE, siendo

$$\delta E \approx \frac{\hbar}{\tau} \tag{24}$$

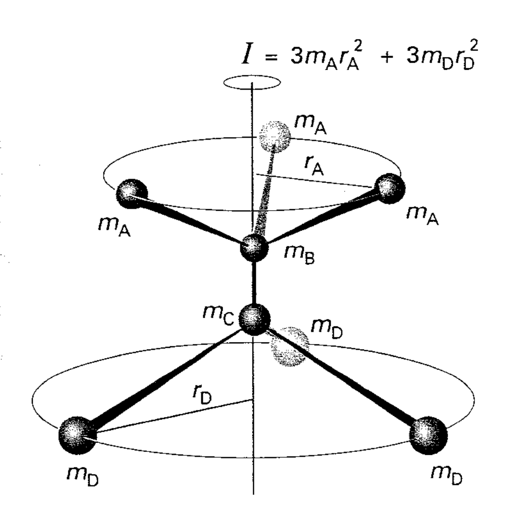
Esta expresión es una reminiscencia del principio de incertidumbre de Heisenberg (Ec. 11.46) y en consecuencia, este **ensanchamiento por tiempo de vida** se conoce a menudo como "ensanchamiento de incertidumbre". Si esta extensión de la energía se expresa en función del número de ondas a través de $\delta E = hc\delta\tilde{\nu}$ y se introducen los valores de las constantes fundamentales, la expresión se convierte en

$$\delta\tilde{\nu} \approx \frac{5.3 \text{ cm}^{-1}}{\tau/\text{ps}} \tag{25}$$

Ningún estado excitado tiene un tiempo de vida infinito; por tanto, todos los estados están sujetos a cierto ensanchamiento de tiempo de vida de manera que cuanto más corto es el tiempo de vida de los estados implicados en la transición, mayor es el ensanchamiento de las correspondientes líneas espectrales.

Existen dos procesos responsables de los tiempos de vida finitos de los estados excitados. El dominante en las transiciones de baja frecuencia es la **desactivación por colisiones**, debida a las colisiones entre moléculas o con las paredes del recipiente. Si el **tiempo de vida colisional**, que es el tiempo medio entre colisiones, es τ_{col}, el ensanchamiento colisional resultante es $\delta E_{col} \approx \hbar/\tau_{col}$. Dado que $\tau_{col} = 1/z$, donde z es la frecuencia de colisión, a partir del modelo cinético de los gases (Sección 1.3) sabemos que z es proporcional a la presión p, de manera que el ensanchamiento colisional es proporcional a la presión y se podrá minimizar trabajando a bajas presiones.

La velocidad de la emisión espontánea no se puede modificar, siendo un límite natural para el tiempo de vida de un estado excitado; el ensanchamiento de tiempo de vida resultante es la **anchura natural** de la transición. La anchura natural es una propiedad intrínseca de la transición y no se puede modificar cambiando las condiciones. Las anchuras naturales dependen fuertemente de la frecuencia de la transición (aumentan con el coeficiente de emisión espontánea A y, por tanto, con ν^3) de manera que las transiciones de baja frecuencia (como las transiciones de microondas de la espectroscopia rotacional) tienen unas anchuras naturales muy pequeñas, siendo los ensanchamientos colisional y Doppler los predominantes. Los tiempos de vida naturales de las transiciones electrónicas son mucho más cortos que los de las vibracionales y rotacionales, de modo que las anchuras naturales de las transiciones electrónicas son mucho mayores que las de las transiciones de rotación y vibración. Por ejemplo, el tiempo de vida natural típico de un estado electrónico excitado es de unos 10^{-8} s (10 ns), correspondiente a una anchura natural de unos 5×10^{-4} cm^{-1} (15 MHz). El tiempo de vida natural típico de un estado rotacional es de unos 10^3 s, correspondiente a una anchura natural de sólo 5×10^{-15} cm^{-1} (del orden de 10^{-4} Hz).



16.14 Definición de momento de inercia. En esta molécula hay tres átomos idénticos unidos al átomo B y otros tres distintos pero idénticos entre sí unidos al átomo C. En este ejemplo el centro de masas está sobre el eje C_3 y las distancias perpendiculares se miden desde el eje que pasa por los átomos B y C.

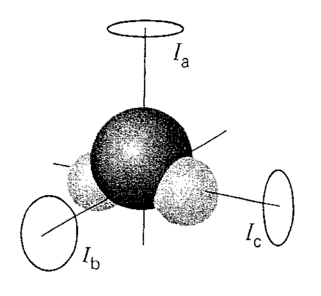
Espectros de rotación pura

La estrategia general que utilizaremos para discutir los espectros moleculares y la información que contienen es la de hallar expresiones para los niveles energéticos de las moléculas y calcular las frecuencias de transición aplicando las reglas de selección. A continuación, intentaremos predecir la forma del espectro considerando los momentos de transición y las poblaciones de los estados. En esta sección ilustraremos esta estrategia considerando los estados rotacionales de las moléculas.

16.4 Momentos de inercia

El parámetro molecular clave en este punto es el **momento de inercia**, I, de la molécula (Sección 12.6). El momento de inercia de una molécula se define como la masa de cada átomo multiplicada por el cuadrado de su distancia al eje de rotación que pasa por el centro de masas de la molécula (Fig. 16.14):

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \tag{26}$$

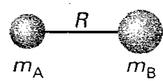
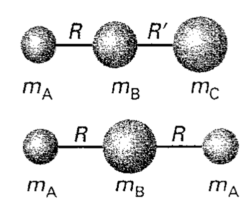
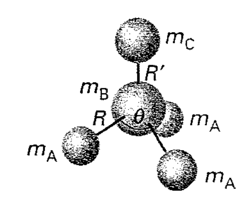
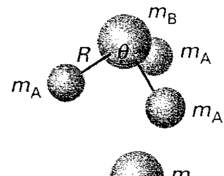
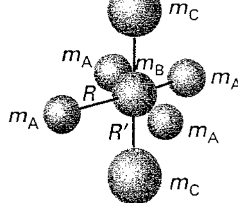
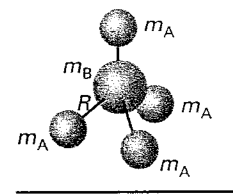
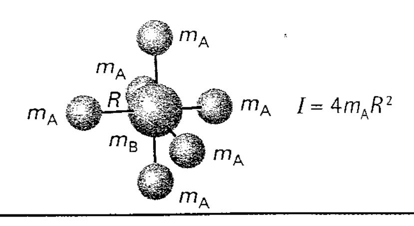


16.15 Un rotor asimétrico tiene tres momentos de inercia distintos; los tres ejes de rotación coinciden en el centro de masas de la molécula.

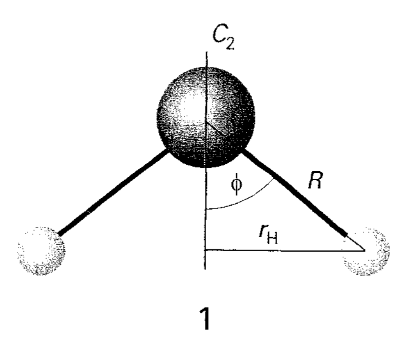
donde r_i es la distancia del átomo i al eje de rotación. El momento de inercia depende de las masas de los átomos presentes en la molécula y de su geometría, de manera que podemos adelantar (después lo veremos de forma explícita) que la espectroscopia de rotación nos proporcionará información acerca de las longitudes y ángulos de enlace.

En general, las características rotacionales de cualquier molécula se pueden expresar en función de los momentos de inercia respecto a tres ejes de la molécula que son perpendiculares (Fig. 16.15). El convenio es identificar los ejes como I_a, I_b e I_c, escogidos de manera que $I_c \geq I_b \geq I_a$. Para las moléculas lineales el momento de inercia alrededor del eje internuclear es nulo. En la Tabla 16.1 se recogen las expresiones explícitas para los momentos de inercia de algunas moléculas simétricas.

Tabla 16.1 Momentos de inercia*

1. Moléculas diatómicas	
	$I = \frac{m_A m_B}{m} R^2 = \mu R^2$
2. Rotores lineales	
	$I = m_A R^2 + m_C R'^2 - \frac{(m_A R - m_C R')^2}{m}$ $I = 2m_A R^2$
3. Rotores simétricos	
	$I_{\parallel} = 2m_A R^2 (1 - \cos\theta)$ $I_{\perp} = m_A R^2 (1 - \cos\theta) + \frac{m_A}{m}(m_B + m_C) R^2 (1 + 2\cos\theta) + \frac{m_C R'}{m}\{(3m_A + m_B) R' + 6m_A R[\frac{1}{3}(1 + 2\cos\theta)]^{1/2}\}$
	$I_{\parallel} = 2m_A R^2 (1 - \cos\theta)$ $I_{\perp} = m_A R^2 (1 - \cos\theta) + \frac{m_A m_B}{m} R^2 (1 + 2\cos\theta)$
	$I_{\parallel} = 4m_A R^2$ $I_{\perp} = 2m_A R^2 + 2m_C R'^2$
4. Rotores esféricos	
	$I = \frac{8}{3} m_A R^2$
	$I = 4m_A R^2$

* En cada caso m es la masa total de la molécula.



Ejemplo 16.1 Cálculo del momento de inercia de una molécula

Calcular el momento de inercia de una molécula de H_2O alrededor de su eje binario [el que pasa por la bisectriz del ángulo HOH (1)]. El valor de este ángulo es de 104.5° y la longitud de enlace es 95.7 pm.

Método Según la Ec. 26, el momento de inercia es la suma de las masas multiplicado por el cuadrado de sus distancias al eje de rotación, que se puede expresar utilizando la trigonometría en función del ángulo y longitud del enlace.

Respuesta A partir de la Ec. 26,

$$I = \sum_i m_i r_i^2 = m_H r_H^2 + 0 + m_H r_H^2 = 2m_H r_H^2$$

Si se representan el ángulo y la distancia de enlace por 2ϕ y R, respectivamente, la trigonometría conduce a $r_H = R \operatorname{sen} \phi$. Se deduce, pues, que:

$$I = 2m_H R^2 \operatorname{sen}^2 \phi$$

La sustitución de los datos conduce a

$$\begin{aligned} I &= 2 \times (1.67 \times 10^{-27}\ \text{kg}) \times (9.57 \times 10^{-11}\ \text{m})^2 \times \operatorname{sen}^2 52.3° \\ &= 1.91 \times 10^{-47}\ \text{kg m}^2 \end{aligned}$$

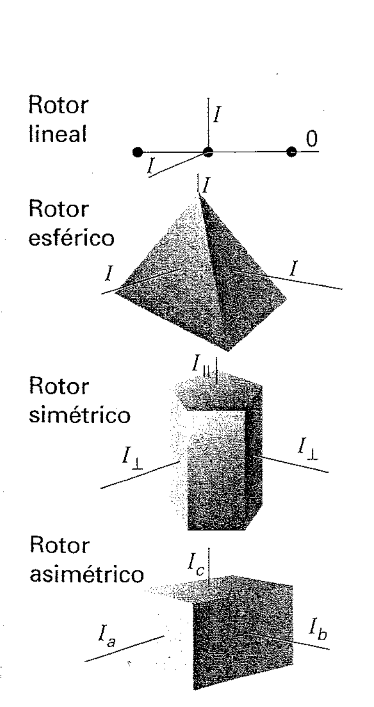
Comentario La masa del átomo de O no contribuye al momento de inercia para este modo de rotación ya que este átomo permanece inmóvil mientras que los de H giran a su alrededor.

Autoevaluación 16.1 Calcular el momento de inercia de una molécula de $CH^{35}Cl_3$ alrededor de su eje ternario. La longitud del enlace C–Cl es 177 pm y el ángulo HCCl es 107°; $m(^{35}Cl) = 34.97$ u.

[4.99×10^{-45} kg m^2]

Supongamos inicialmente que las moléculas son **rotores rígidos**, o sea, cuerpos que no se distorsionan bajo los efectos de la rotación. Los rotores rígidos se pueden clasificar en cuatro tipos (Fig. 16.16):

Los **rotores esféricos** (o trompos esféricos) tienen los tres momentos de inercia iguales (ejemplos: CH_4, SiH_4 y SF_6).
Los **rotores simétricos** (o trompos simétricos) tienen dos momentos de inercia iguales (ejemplos: NH_3, CH_3Cl y CH_3CN).
Los **rotores lineales** tienen un momento de inercia (a lo largo del eje) igual a cero (ejemplos: CO_2, HCl, OCS y HC≡CH).
Los **rotores asimétricos** (o trompos asimétricos) tienen los tres momentos de inercia distintos (ejemplos: H_2O, H_2CO y CH_3OH).



16.16 Ilustración esquemática de la clasificación de los rotores rígidos.

En el lenguaje de la teoría de grupos, un rotor esférico es una molécula que pertenece a un grupo puntual cúbico o icosaédrico; un rotor simétrico es una molécula que tiene por lo menos un eje de simetría ternario. Todas las moléculas diatómicas son rotores lineales. Un rotor asimétrico es una molécula sin eje ternario (o superior), aunque puede tener otros elementos de simetría como un eje binario o planos de simetría. Los niveles de energía de los rotores asimétricos son complejos y no los consideraremos.

16.5 Niveles de energía de rotación

Los niveles de energía rotacional de un rotor rígido se pueden obtener resolviendo la ecuación de Schrödinger apropiada. Afortunadamente, existe una manera más sencilla de obte-

ner la expresión exacta que consiste en partir de la expresión clásica de la energía de un cuerpo que gira, expresarla en función del momento angular y entonces imponer a la ecuación las propiedades mecanocuánticas del momento angular.

La expresión clásica para la energía de un cuerpo que gira alrededor de un eje a es:

$$E_a = \tfrac{1}{2} I_a \omega_a^2 \tag{27}$$

donde ω_a es la velocidad angular (en radianes por segundo, rad s^{-1}) alrededor del eje e I_a es el correspondiente momento de inercia. Un cuerpo que puede girar libremente alrededor de tres ejes tiene una energía

$$E = \tfrac{1}{2} I_a \omega_a^2 + \tfrac{1}{2} I_b \omega_b^2 + \tfrac{1}{2} I_c \omega_c^2$$

Dado que el momento angular clásico alrededor del eje a es $J_a = I_a \omega_a$, con expresiones similares para los otros ejes, se deduce que

$$E = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} \tag{28}$$

Ésta es la ecuación clave. En la Sección 12.7b describimos las propiedades mecanocuánticas del momento angular, que podemos utilizar ahora conjuntamente con esta ecuación para obtener los niveles de energía de rotación.

(a) Rotores esféricos

Cuando los tres momentos de inercia son iguales a un cierto valor I, como en las moléculas de CH_4 y SF_6, la expresión clásica para la energía es

$$E = \frac{J_a^2 + J_b^2 + J_c^2}{2I} = \frac{\mathcal{J}^2}{2I}$$

siendo $\mathcal{J}$ el módulo del momento angular. Se puede obtener de forma inmediata la expresión cuántica haciendo el cambio

$$\mathcal{J}^2 \rightarrow J(J+1)\hbar^2 \qquad J = 0, 1, 2, \ldots$$

Por tanto, la energía de un rotor esférico está limitada a los valores

$$E_J = J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I} \qquad J = 0, 1, 2, \ldots \tag{29}$$

La Figura 16.17 ilustra la disposición resultante de los niveles de energía. Normalmente, la energía se expresa en función de la **constante rotacional**, B, de la molécula, siendo

$$hcB = \frac{\hbar^2}{2I} \quad \text{por lo que } B = \frac{\hbar}{4\pi c I} \tag{30}$$

La expresión para la energía es

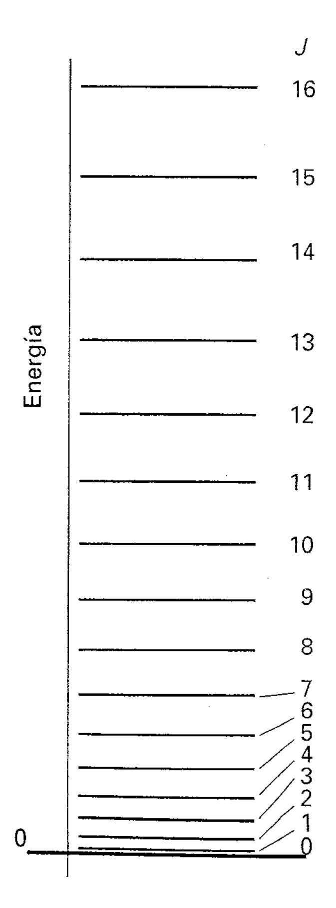
$$E_J = hcBJ(J+1) \qquad J = 0, 1, 2, \ldots \tag{31}$$

La constante rotacional definida en la Ec. 31 es un número de ondas.[6] La energía de un estado rotacional se expresa normalmente como el **término de rotación**, $F(J)$, que es un número de ondas, dividiendo por hc:

$$F(J) = BJ(J+1) \tag{32}$$

La separación entre niveles contiguos viene dada por

$$F(J) - F(J-1) = 2BJ \tag{33}$$



16.17 Niveles de energía rotacional de un rotor lineal o esférico. Obsérvese que la separación entre niveles vecinos aumenta con J.

6 La definición de B como un número de ondas será útil cuando tratemos los espectros de vibración-rotación. Sin embargo, para la espectroscopia de rotación pura es más normal definir a B como una frecuencia. Así, $B = \hbar/4\pi I$ y la energía es $E = hBJ(J+1)$.

Dado que la constante rotacional disminuye cuando I aumenta, es fácil deducir que las moléculas grandes tienen los niveles de energía rotacional más cercanos. Podemos estimar la magnitud de la separación considerando el CCl_4: a partir de las longitudes de enlace y de las masas de los átomos se obtiene $I = 4.85 \times 10^{-45}$ kg m^2 y, por tanto, $B = 0.0577$ cm^{-1}.

(b) Rotores simétricos

En los rotores simétricos dos momentos de inercia son iguales y distintos al tercero (como en CH_3Cl, NH_3 y C_6H_6); el único eje de la molécula es su **eje principal** (o *eje de la figura*). Representaremos el momento de inercia a lo largo del eje principal mediante $I_{\parallel}$ y los otros dos por $I_{\perp}$. Si $I_{\parallel} > I_{\perp}$, el rotor se clasifica como **oblate** (aplanado, como una galleta o el C_6H_6); si $I_{\parallel} < I_{\perp}$, se clasifica como **prolate** (alargado, como un cigarrillo o el CH_3Cl). La expresión clásica para la energía, Ec. 28, se convierte en

$$E = \frac{J_b^2 + J_c^2}{2I_{\perp}} + \frac{J_a^2}{2I_{\parallel}}$$

Esta ecuación se puede expresar en función de $\mathcal{J}^2 = J_a^2 + J_b^2 + J_c^2$:

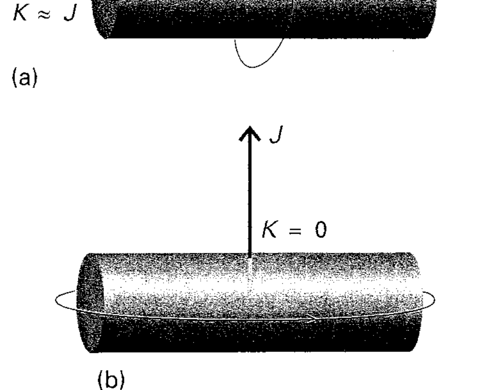
$$E = \frac{\mathcal{J}^2 - J_a^2}{2I_{\perp}} + \frac{J_a^2}{2I_{\parallel}} = \frac{\mathcal{J}^2}{2I_{\perp}} + \left(\frac{1}{2I_{\parallel}} - \frac{1}{2I_{\perp}}\right) J_a^2 \qquad (34)$$

Ahora se puede generar la expresión cuántica reemplazando $\mathcal{J}^2$ por $J(J+1)\hbar^2$, siendo J el número cuántico de momento angular. A partir de la teoría cuántica para el momento angular (Sección 12.7b), sabemos que la componente del momento angular alrededor de cualquier eje está restringida a los valores $K\hbar$, con $K = 0, \pm 1, \ldots, \pm J$. ($K$ es el número cuántico utilizado para identificar una componente sobre el eje principal; M_J se reserva para una componente sobre un eje definido externamente.) Por tanto, si reemplazamos también J_a^2 por $K^2\hbar^2$, obtenemos finalmente que los términos rotacionales son

$$F(J, K) = BJ(J+1) + (A - B)K^2 \qquad J = 0, 1, 2, \ldots \qquad K = 0, \pm 1, \ldots, \pm J \qquad (35)$$

con

$$A = \frac{\hbar}{4\pi c I_{\parallel}} \qquad B = \frac{\hbar}{4\pi c I_{\perp}} \qquad [36]$$



16.18 Significado del número cuántico K. (a) Cuando $|K|$ está cerca de su valor máximo, J, la mayor parte de la rotación molecular se da alrededor del eje principal. (b) Cuando $K = 0$ la molécula no tiene momento angular a lo largo de su eje principal: es una rotación extremo-sobre-extremo.

La Ec. 35 pone de manifiesto lo que cabía esperar respecto a la dependencia de los niveles de energía con los dos momentos de inercia distintos de la molécula. Cuando $K = 0$, no hay componente del momento angular a lo largo del eje principal y los niveles de energía dependen sólo de $I_{\perp}$ (Fig. 16.18). Cuando $K = \pm J$, prácticamente todo el momento angular es debido a la rotación alrededor del eje principal y los niveles de energía están esencialmente determinados por $I_{\parallel}$. El signo de K no afecta a la energía porque valores opuestos de K corresponden a sentidos de rotación opuestos y la energía no depende del sentido de rotación.

Ejemplo 16.2 Cálculo de los niveles de energía de rotación de una molécula

Una molécula de $^{14}NH_3$ es un rotor simétrico con una longitud de enlace de 101.2 pm y un ángulo HNH de 106.7°. Calcular sus términos rotacionales.

Método Empezar calculando las constantes rotacionales A y B utilizando las expresiones para los momentos de inercia de la Tabla 16.1. A continuación, emplear la Ec. 35 para calcular los términos rotacionales.

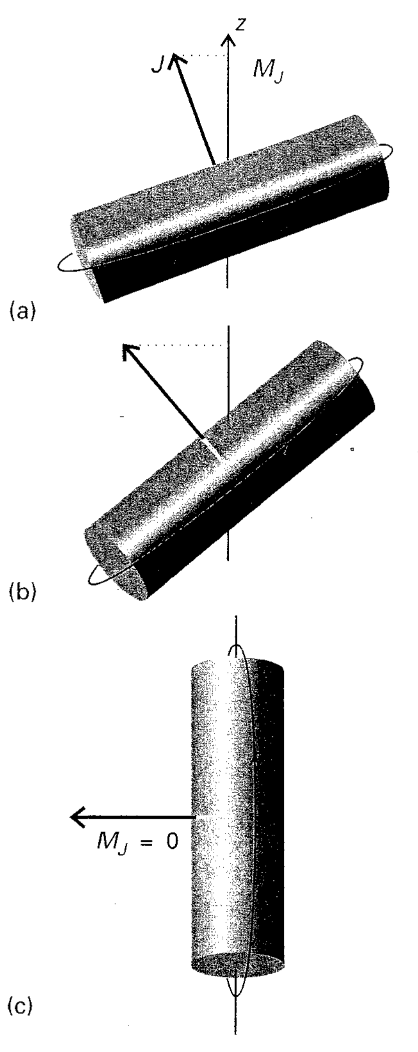
Respuesta La sustitución de $m_A = 1.0078$ u, $m_B = 14.0031$ u, $R = 101.2$ pm y $\theta = 106.7°$ en la segunda expresión para rotores simétricos de la *Tabla 16.1* conduce a $I_{\parallel} = 4.4128 \times 10^{-47}$ kg m^2 e $I_{\perp} = 2.8059 \times 10^{-47}$ kg m^2. Por tanto, $A = 6.344$ cm^{-1} y $B = 9.977$ cm^{-1}. A partir de la Ec. 35 se obtiene

$$F(J, K)/\text{cm}^{-1} = 9.977\, J(J+1) - 3.633K^2$$

Comentario Para $J = 1$ la energía necesaria para que la molécula gire esencialmente alrededor de su eje principal ($K = \pm J$) es equivalente a 16.32 cm^{-1}, mientras que la rotación extremo-sobre-extremo ($K = 0$) corresponde a 19.95 cm^{-1}.

Autoevaluación 16.2 Una molécula de $CH_3{}^{35}Cl$ tiene una longitud de enlace C-Cl de 178 pm, de C-H de 111 pm y un ángulo HCH de 110.5°. Calcular sus términos de energía rotacional.

[$F(J, K)/\text{cm}^{-1} = 0.444\, J(J+1) + 4.58\, K^2$]



16.19 Significado del número cuántico M_J. (a) Cuando M_J está cerca de su valor máximo, J, la mayor parte de la rotación molecular se da alrededor del eje de laboratorio z. (b) Un valor intermedio de M_J. (c) Cuando $M_J = 0$ la molécula no tiene momento angular a lo largo del eje z. Los tres diagramas corresponden a un estado con $K = 0$; existen los correspondientes diagramas para diferentes valores de K, en los que el momento angular está a diferentes ángulos respecto del eje principal de la molécula.

(c) Rotores lineales

Para un rotor lineal (como CO_2, HCl y C_2H_2), considerando los núcleos como masas puntuales, la rotación sólo tiene lugar alrededor de un eje perpendicular a la línea entre átomos y el momento angular alrededor de la línea es nulo. Por tanto, la componente del momento angular alrededor del eje principal de un rotor lineal es idénticamente nula y $K \equiv 0$ en la Ec. 35. Por tanto, los términos rotacionales de una molécula lineal son

$$F(J) = BJ(J+1) \qquad J = 0, 1, 2, \ldots \tag{37}$$

Esta expresión es exactamente la Ec. 32 pero hemos llegado a ella de una forma significativamente distinta: aquí $K \equiv 0$ mientras que para un rotor esférico $A = B$.

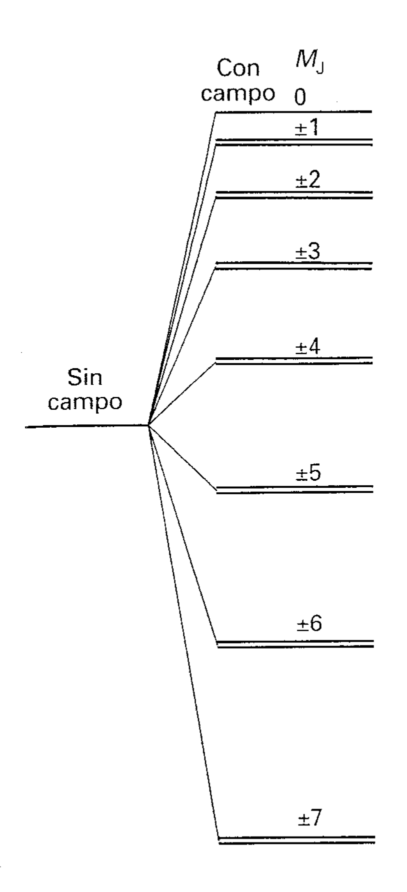
(d) Degeneración y efecto Stark

La energía de un rotor simétrico depende de J y de K y cada nivel, excepto aquellos con $K = 0$, es doblemente degenerado: los estados con K y $-K$ tienen la misma energía. Sin embargo, no debemos olvidar que el momento angular de la molécula tiene una componente en un eje de laboratorio externo. Esta componente está cuantizada y sus valores permitidos son $M_J\hbar$ con $M_J = 0, \pm1, \ldots, \pm J$, lo que proporciona $2J + 1$ valores totales (Fig. 16.19). El número cuántico M_J no aparece en la expresión de la energía, pero es necesario para la especificación completa del estado de un rotor. En consecuencia, todas las $2J + 1$ orientaciones de la molécula que gira tienen la misma energía, deduciéndose que un nivel de un rotor simétrico es $2(2J + 1)$ veces degenerado para $K \neq 0$ y $(2J + 1)$ veces degenerado si $K = 0$. Un rotor lineal tiene siempre $K = 0$, pero el momento angular puede tener $2J + 1$ componentes en el eje de laboratorio y su degeneración es $2J + 1$.

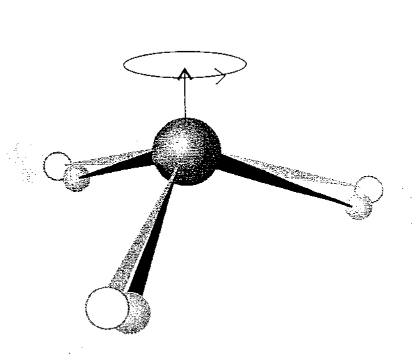
Un rotor esférico se puede considerar como una versión del rotor simétrico con A igual a B. El número cuántico K puede tomar cualquiera de los $2J + 1$ valores, pero la energía es independiente de su valor. Por tanto, además de ser $2J + 1$ veces degenerado por su orientación en el espacio, el rotor también tiene una degeneración $2J + 1$ originada por su orientación con respecto a un eje arbitrario de la molécula. La degeneración total de un rotor simétrico con número cuántico J es, por tanto, $(2J + 1)^2$. Esta degeneración aumenta muy rápidamente: por ejemplo, cuando $J = 10$, existen 441 estados con la misma energía.

La degeneración asociada al número cuántico M_J (la orientación de la rotación en el espacio) se elimina parcialmente al aplicar un campo eléctrico a una molécula polar (por ejemplo, HCl o NH_3), como se ilustra en la Figura 16.20. El desdoblamiento de los estados mediante la aplicación de un campo eléctrico se denomina **efecto Stark**. Para un rotor lineal en un campo eléctrico $\mathcal{E}$, la energía del estado $|J, M_J\rangle$ viene dada por

$$E(J, M_J) = hcBJ(J+1) + a(J, M_J)\mu^2\mathcal{E}^2 \tag{38a}$$



16.20 Efecto de un campo eléctrico sobre los niveles de energía de un rotor lineal polar. Todos los niveles son doblemente degenerados excepto cuando $M_J = 0$.



16.21 Efecto de la rotación sobre una molécula. La fuerza centrífuga originada por la rotación distorsiona la molécula abriendo los ángulos y alargando ligeramente los enlaces. Este efecto incrementa el momento de inercia de la molécula y, por tanto, disminuye su constante rotacional.

siendo

$$a(J, M_J) = \frac{\{J(J+1) - 3M_J^2\}}{2hcBJ(J+1)(2J-1)(2J+3)} \qquad (38b)$$

Obsérvese que la energía de un estado con número cuántico M_J depende del cuadrado del momento dipolar permanente, μ. Por tanto, el análisis del efecto Stark se puede utilizar para medir esta propiedad, aunque la técnica está limitada a moléculas lo suficientemente volátiles como para ser estudiadas mediante espectroscopia de microondas. Sin embargo, puesto que los espectros se pueden registrar a presiones tan bajas como de 1 Pa, puede estudiar incluso las moléculas prácticamente no volátiles. Por ejemplo, se puede estudiar el cloruro sódico como moléculas diatómicas de NaCl a elevadas temperaturas.

(e) Distorsión centrífuga

Hasta ahora hemos considerado las moléculas como rotores rígidos. Sin embargo, los átomos de moléculas en rotación están sujetos a fuerzas centrífugas que tienden a distorsionar la geometría molecular y a cambiar los momentos de inercia (Fig. 16.21). La distorsión centrífuga sobre una molécula diatómica provoca un incremento del enlace y un aumento del momento de inercia. En consecuencia, la distorsión centrífuga reduce la constante rotacional y los niveles de energía están ligeramente más próximos de lo que prevén las expresiones para un rotor rígido. Normalmente, este efecto se tiene en cuenta de una forma bastante empírica restándole un término a la energía y escribiendo

$$F(J) = BJ(J+1) - D_J J^2 (J+1)^2 \qquad (39)$$

El parámetro D_J es la **constante de distorsión centrífuga**, que es elevada cuando el cuerpo es fácilmente deformable. La constante de distorsión centrífuga de una molécula diatómica está relacionada con el número de ondas del enlace, $\tilde{\nu}$ (que, como veremos, es una medida de su rigidez), mediante la relación aproximada

$$D_J = \frac{4B^3}{\tilde{\nu}^2} \qquad (40)$$

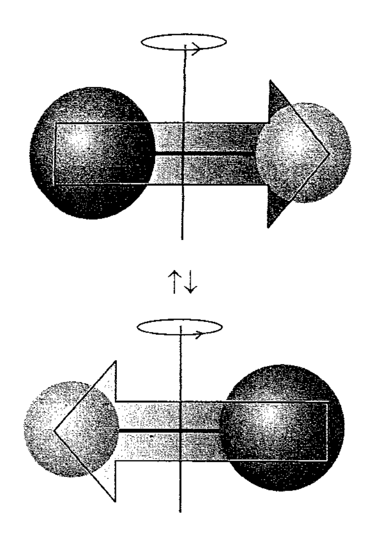
Así, la convergencia de los niveles rotacionales al aumentar el valor de J se puede interpretar en función de la rigidez del enlace.

16.6 Transiciones rotacionales

Los valores usuales de B para moléculas pequeñas están comprendidos entre 0.1 y 10 cm^{-1} (por ejemplo, 0.356 cm^{-1} para el NF_3 y 10.59 cm^{-1} para el HCl), de manera que las transiciones rotacionales se dan en la zona de microondas del espectro. Para detectar las transiciones se registra la absorción neta de la radiación de microondas; la intensidad transmitida se puede modular variando los niveles de energía mediante la aplicación de un campo eléctrico oscilante. En esta **modulación de Stark** se aplica a la muestra un campo eléctrico de unos 10^5 V m^{-1} a una frecuencia entre 10 y 100 kHz.

(a) Reglas de selección rotacionales

En la Sección 16.2 ya hemos indicado que la regla de selección general para la existencia de un espectro de rotación pura es que la molécula debe tener un momento dipolar eléctrico permanente. Por tanto, *para que una molécula presente un espectro de rotación pura debe ser polar.* El fundamento clásico de esta regla es que cuando gira una molécula polar parece tener un dipolo fluctuante, mientras que una no polar, no (Fig. 16.22). El dipolo permanente se puede contemplar como una manivela con la que la molécula provoca la oscilación del campo electromagnético (y viceversa para la absorción). Las moléculas diatómicas



16.22 Para un observador estacionario, una molécula polar girando es como un dipolo oscilante que puede provocar la oscilación del campo electromagnético. Esta ilustración es el origen clásico de la regla de selección general para las transiciones rotacionales.

homonucleares y las moléculas lineales simétricas ($D_{\infty h}$) como el CO_2 son inactivas para la rotación. Los rotores esféricos no pueden tener momento dipolar eléctrico, a menos que se distorsionen por la rotación y, por tanto, excepto en casos especiales, son también inactivos. Un ejemplo de un rotor esférico que se distorsiona lo suficiente como para adquirir un momento dipolar lo proporciona el SiH_4, que tiene un momento dipolar de unos 8.3 μD por efecto de la rotación cuando $J \approx 10$ (en comparación, el HCl tiene un momento dipolar permanente de 1.1 D; los momentos dipolares moleculares y sus unidades se discuten en la Sección 22.1). El espectro de rotación pura del SiH_4 se ha registrado utilizando recorridos de onda largos (10 m) en muestras a alta presión (4 atm).

Ilustración

Entre las moléculas N_2, CO_2, OCS, H_2O, $CH_2{=}CH_2$, C_6H_6, sólo las de OCS y H_2O son polares y sólo ellas tendrán espectro de microondas.

Autoevaluación 16.3 Del conjunto de moléculas N_2, NO, N_2O, CH_4, ¿cuáles pueden tener espectro de rotación pura?

[NO, N_2O]

Las reglas de selección específicas se deducen evaluando el momento dipolar de transición entre estados rotacionales. Para una molécula lineal, el momento de transición se anula, a no ser que se cumplan las siguientes condiciones

$$\Delta J = \pm 1 \qquad \Delta M_J = 0, \pm 1 \tag{41}$$

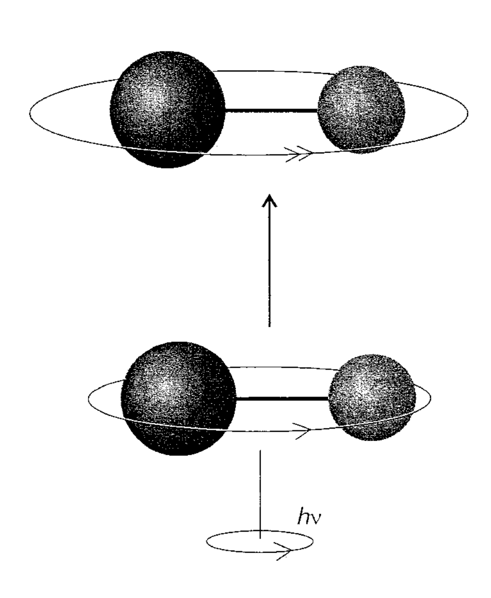
La transición $\Delta J = +1$ corresponde a una absorción y la transición $\Delta J = -1$ a una emisión. En cada caso la variación de J permitida está controlada por la conservación del momento angular cuando un fotón (partícula con spin 1) es emitido o absorbido (Fig. 16.23). El cambio de M_J es también una consecuencia de la conservación del momento angular y tiene en cuenta la dirección con la que el fotón sale o entra en la molécula.

Cuando se calcula el momento de transición para todas las orientaciones posibles de la molécula respecto a la dirección del fotón, se observa que la intensidad total de la transición $J + 1 \leftrightarrow J$ es proporcional a

$$|\mu_{J+1,J}|^2 = \left(\frac{J+1}{2J+1}\right)\mu^2 \rightarrow \tfrac{1}{2}\mu^2 \text{ para } J \gg 1 \tag{42}$$

siendo μ el momento dipolar eléctrico permanente de la molécula. Aunque la intensidad de absorción depende de J, la dependencia es pequeña, siendo la población de los estados el factor determinante de la intensidad. Obsérvese que la intensidad es proporcional al cuadrado del momento dipolar eléctrico y, por tanto, las moléculas muy polares generarán líneas rotacionales mucho más intensas que las moléculas poco polares.

Para los rotores simétricos es necesaria una regla de selección para K. Cualquier momento dipolar eléctrico de un rotor simétrico debe ser paralelo al eje principal, como en NF_3 (recuérdese la Fig. 15.16). Una molécula como ésta no puede ser excitada a distintos estados de rotación alrededor del eje principal mediante absorción de la radiación, de manera que para un rotor simétrico $\Delta K = 0$.

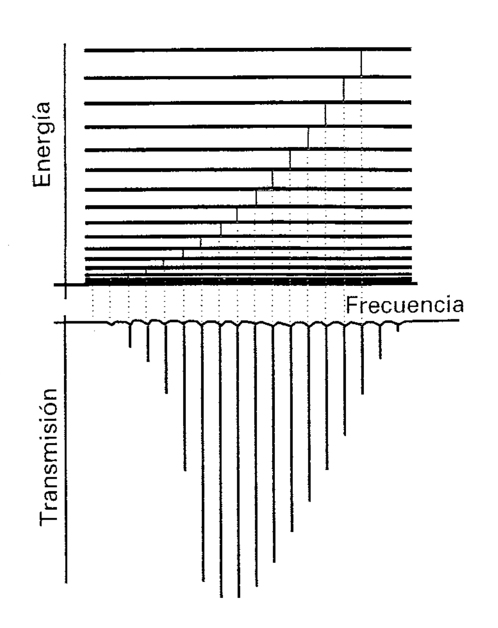


16.23 Cuando un fotón es adsorbido por una molécula, se conserva el momento angular del sistema. Si la molécula gira en el mismo sentido que el fotón que llega, J se incrementa en 1.

(b) Aspecto de un espectro de rotación

Cuando estas reglas de selección se aplican a las expresiones para los niveles de energía de un rotor rígido, se obtiene que los números de ondas de las absorciones $J + 1 \leftarrow J$ permitidas son

$$\tilde{\nu} = 2B(J+1) \qquad J = 0, 1, 2, \ldots \tag{43}$$



16.24 Niveles de energía rotacional de un rotor lineal, las transiciones permitidas por la regla de selección $\Delta J = \pm 1$ y un espectro rotacional de absorción típico (mostrado aquí en función de la radiación transmitida a través de la muestra). En cada caso, las intensidades reflejan la población del nivel inicial y las intensidades de los momentos dipolares de transición.

Cuando se considera la distorsión centrífuga, la expresión correspondiente es

$$\tilde{\nu} = 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^3 \qquad (44)$$

Sin embargo, dado que el segundo término es normalmente muy inferior al primero, la forma de un espectro es muy parecida a la que prevé la Ec. 43.

Ejemplo 16.3 Predicción de la forma de un espectro de rotación

Predecir la forma del espectro de rotación del NH_3.

Método Los niveles de energía se calcularon en el Ejemplo 16.2. La molécula de NH_3 es un rotor simétrico polar, de manera que las reglas de selección a aplicar serán $\Delta J = \pm 1$ y $\Delta K = 0$. Para la absorción, $\Delta J = +1$ y podemos utilizar la Ec. 43. Dado que $B = 9.977$ cm^{-1}, podemos construir la siguiente tabla para las transiciones $J + 1 \leftarrow J$.

J	0	1	2	3	...
$\tilde{\nu}$/cm^{-1}	19.95	39.91	59.86	79.82	...

El espaciado entre líneas es 19.95 cm^{-1}.

Autoevaluación 16.4 Repetir el problema para la molécula de $C^{35}ClH_3$ (véase la Autoevaluación 16.2 para más detalles).

[Separación entre líneas de 0.888 cm^{-1}]

La Figura 16.24 muestra la forma del espectro prevista por la Ec. 43. El hecho más significativo es que consiste en una serie de líneas con números de ondas $2B$, $4B$, $6B$, ... y con una separación $2B$. Las intensidades aumentan al hacerlo J y pasan a través de un máximo antes de disminuir cuando J es elevado. Debemos recordar de la Sección 16.2 que la absorción observada es el resultado neto de la absorción menos la emisión estimulada y que la intensidad de cada transición depende del valor de J. El valor de J correspondiente a la línea más intensa no es el valor del nivel más poblado. El valor de J para el nivel de energía rotacional más poblado para una molécula lineal es

$$J_{max} \approx \left(\frac{kT}{2hcB}\right)^{1/2} - \tfrac{1}{2} \qquad (45)$$

Para una molécula típica (por ejemplo, OCS con $B = 0.2$ cm^{-1}) a temperatura ambiente, $kT \approx 1000hcB$, de manera que $J_{max} \approx 30$.

Justificación 16.3

Existe un máximo de población porque la distribución de Boltzmann disminuye exponencialmente al aumentar J, pero la degeneración de los niveles, el número de estados con una misma energía, aumenta. Concretamente, la población de un nivel de energía rotacional J viene dada por la expresión de Boltzmann

$$N_J \propto N g_J e^{-E_J/kT}$$

donde N es el número total de moléculas y g_J es la degeneración del nivel J. El valor de J correspondiente a un máximo de esta expresión se obtiene considerando J como una variable continua, diferenciando respecto a J e igualando la expresión a cero. El resultado es la Ec. 45.

La medida del espaciado entre líneas proporciona el valor de B y, por tanto, el momento de inercia perpendicular al eje principal de la molécula. Dado que las masas de los átomos son conocidas, es fácil determinar posteriormente las longitudes de enlace. Sin embargo, para moléculas diatómicas como OCS o NH_3, el análisis sólo proporciona $I_{\perp}$, no siendo posible obtener las dos longitudes de enlace (en OCS) o la longitud y el ángulo de enlace (en NH_3). Esta dificultad se puede obviar utilizando moléculas sustituidas isotópicamente, como ABC y A'BC; suponiendo que R (A—B) = R (A'—B), a partir de los dos momentos de inercia se pueden obtener las longitudes de enlace A-B y B-C. Un ejemplo famoso de este procedimiento lo constituye el estudio de la molécula de OCS; el cálculo real se expone en el Problema 16.12. La suposición de que la longitud de enlace permanece invariante después de la sustitución isotópica es sólo una aproximación, pero en la mayoría de los casos resulta ser una buena aproximación.

16.7 Espectros de rotación Raman

La regla de selección general para una transición de rotación Raman es que *la molécula debe ser anisotrópicamente polarizable*. Empezaremos explicando el significado de esta afirmación.

La distorsión de una molécula bajo un campo eléctrico viene determinada por su polarizabilidad, α (Sección 22.1c). De una forma más precisa, si la intensidad del campo eléctrico es $\mathcal{E}$, la molécula adquiere un momento dipolar inducido de módulo

$$\mu = \alpha\mathcal{E} \qquad (46)$$

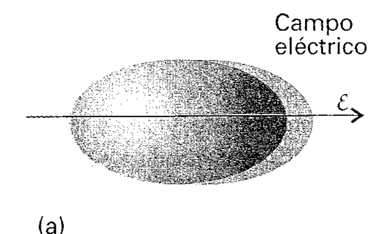
adicional a cualquier momento dipolar permanente que la molécula pueda tener. Un átomo es isotrópicamente polarizable, esto es, la distorsión inducida es la misma cualquiera que sea la dirección del campo aplicado. Sin embargo, los rotores no esféricos tienen polarizabilidades que dependen de la dirección del campo respecto a la molécula y son, por tanto, anisotrópicamente polarizables (Fig. 16.25). Por ejemplo, la distribución electrónica en el H_2 se distorsiona de forma más importante cuando el campo es paralelo al enlace que cuando es perpendicular a él por lo que podemos escribir $\alpha_{\parallel} > \alpha_{\perp}$.

Todas las moléculas lineales y diatómicas (sean homonucleares o heteronucleares) tienen polarizabilidades anisótropas y serán activas en rotación Raman. Esta actividad es una de las razones por las que la espectroscopia de rotación Raman es importante, ya que permite estudiar muchas moléculas inaccesibles a la espectroscopia de microondas. Sin embargo, los rotores esféricos como CH_4 y SF_6 son inactivos tanto en rotación Raman como en microondas.[7]

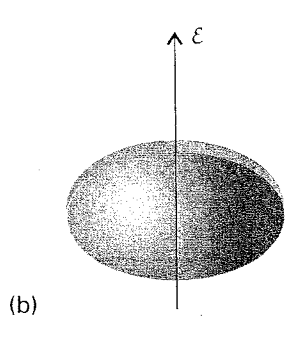
Las reglas de selección específicas para la rotación Raman son

$$\begin{array}{r} \text{Rotores lineales: } \Delta J = 0, \pm 2 \\ \text{Rotores simétricos: } \Delta J = 0, \pm 1, \pm 2; \Delta K = 0 \end{array} \qquad (47)$$

El origen clásico del $\pm$ 2 en estas reglas de selección se explica en la *Justificación 16.4*. La transición $\Delta J = 0$ no modifica la frecuencia del fotón dispersado en la espectroscopia de rotación pura Raman y contribuye a la radiación Rayleigh observada en la dirección de avance.[8]



(a)



(b)

16.25 Un campo eléctrico aplicado a una molécula provoca su distorsión y la molécula distorsionada adquiere una nueva contribución a su momento dipolar (incluso aunque inicialmente fuera no polar). La polarizabilidad puede ser distinta según si el campo eléctrico se aplica (a) paralelo o (b) perpendicular al eje molecular (o, en general, con direcciones distintas respecto a la molécula); si esto es así, la molécula tiene una polarizabilidad anisotrópica.

7 Esta inactividad no significa que tales moléculas no se encuentren nunca en estados rotacionales excitados. Las colisiones moleculares no tienen por qué obedecer a las restrictivas reglas de selección y, por tanto, las colisiones entre moléculas pueden provocar la población de cualquier estado rotacional.

8 Véase la Sección 23.5 para conocer la información contenida en esta componente bajo diferentes circunstancias.

Justificación 16.4

Si el campo eléctrico es el de una onda luminosa de frecuencia ω_i, el momento dipolar inducido de una molécula es

$$\mu = \alpha\mathcal{E}(t) = \alpha\mathcal{E}\cos\omega_i t$$

Si la molécula gira a una frecuencia circular ω_R, para un observador externo su polarizabilidad es también dependiente del tiempo (si es anisotrópica) y se puede escribir

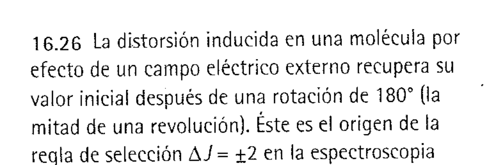
$$\alpha = \alpha_0 + \Delta\alpha\cos 2\omega_R t$$

siendo $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$, con α en el intervalo entre $\alpha_0 + \Delta\alpha$ y $\alpha_0 - \Delta\alpha$ mientras la molécula gira. El 2 aparece porque la polarizabilidad alcanza su valor inicial dos veces en cada revolución (Fig. 16.26). La sustitución de esta expresión en la ecuación para el momento dipolar inducido conduce a

$$\begin{aligned}\mu &= (\alpha_0 + \Delta\alpha\cos 2\omega_R t)\times(\mathcal{E}\cos\omega_i t)\\ &= \alpha_0\mathcal{E}\cos\omega_i t + \mathcal{E}\Delta\alpha\cos 2\omega_R t\cos\omega_i t\\ &= \alpha_0\mathcal{E}\cos\omega_i t + \tfrac{1}{2}\mathcal{E}\Delta\alpha\{\cos(\omega_i + 2\omega_R)t + \cos(\omega_i - 2\omega_R)t\}\end{aligned}$$

Este cálculo muestra que el dipolo inducido tiene una componente que oscila a la frecuencia incidente (la que genera radiación Rayleigh) y otras dos componentes a $\omega_i \pm 2\omega_R$, que son las que generan las líneas Raman desplazadas. Obsérvese que estas líneas aparecen sólo si $\Delta\alpha \neq 0$; por tanto, la polarizabilidad debe ser anisotrópica para que existan líneas Raman.

Las reglas de selección también se pueden explicar en función de la conservación del momento angular, pero el estudio detallado es delicado porque los fotones que entran y los dispersados se mueven en ángulos rectos unos respecto a otros. Sin embargo, está claro que puesto que están implicados dos fotones, cada uno de ellos con spin 1, la variación máxima de número cuántico de momento angular es ± 2.



16.26 La distorsión inducida en una molécula por efecto de un campo eléctrico externo recupera su valor inicial después de una rotación de 180° (la mitad de una revolución). Éste es el origen de la regla de selección $\Delta J = \pm 2$ en la espectroscopia de rotación Raman.

Podemos prever la forma del espectro Raman de un rotor rígido aplicando la regla de selección $\Delta J = \pm 2$ a los niveles de energía rotacional (Fig. 16.27). Cuando la molécula experimenta una transición con $\Delta J = +2$ la radiación dispersada está en un estado rotacional más elevado y el número de ondas de la radiación incidente, inicialmente $\tilde{\nu}_i$, disminuye. Estas transiciones justifican las líneas Stokes del espectro:

$$\tilde{\nu}(J+2 \leftarrow J) = \tilde{\nu}_i - \{F(J+2) - F(J)\} = \tilde{\nu}_i - 2B(2J+3) \qquad (48a)$$

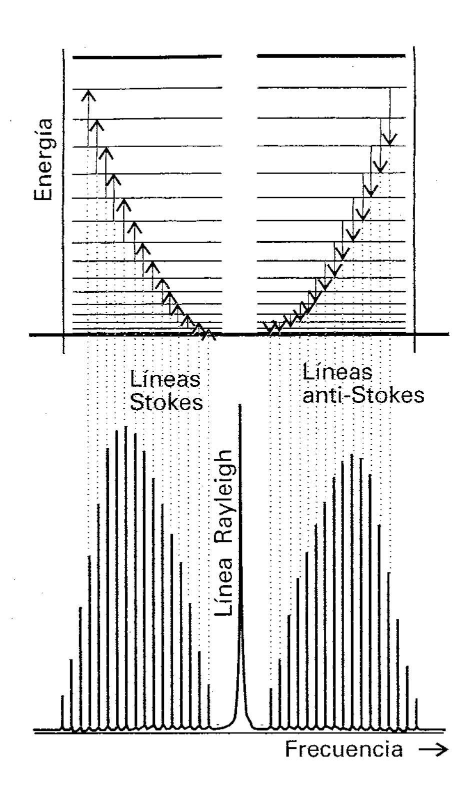
Las líneas Stokes aparecen a frecuencias inferiores a la de la radiación incidente y a unos desplazamientos de $6B$, $10B$, $14B$, ... respecto a $\tilde{\nu}_i$ para $J = 0, 1, 2, \ldots$. Cuando las moléculas experimentan una transición con $\Delta J = -2$, el fotón dispersado tiene una energía mayor. Estas transiciones explican las líneas anti-Stokes del espectro:

$$\tilde{\nu}(J-2 \leftarrow J) = \tilde{\nu}_i + \{F(J) - F(J-2)\} = \tilde{\nu}_i + 2B(2J-1) \qquad (48b)$$

Las líneas anti-Stokes tienen unos desplazamientos de $6B$, $10B$, $14B$, ... (para $J = 2, 3, 4, \ldots$; $J = 2$ es el menor estado que puede contribuir bajo la regla de selección $\Delta J = -2$) hacia frecuencias superiores a la de la radiación incidente. La separación entre líneas Stokes y anti-Stokes contiguas es $4B$, de manera que su determinación permite calcular $I_\perp$ y utilizarlo para determinar longitudes de enlace, exactamente igual que con la espectroscopia de microondas.

Ejemplo 16.4 Predicción de la forma de un espectro Raman

Predecir la forma del espectro de rotación Raman de la molécula $^{14}N_2$, para la que $B = 1.99\ \text{cm}^{-1}$, expuesta a una radiación láser monocromática de 336.732 nm.



16.27 Niveles de energía rotacional de un rotor lineal y las transiciones permitidas por la regla de selección $\Delta J = \pm 2$ en la espectroscopia Raman. Se muestra también la forma típica de un espectro de rotación Raman.

Método La molécula es activa en rotación Raman porque la rotación extremo-sobre-extremo modula su polarizabilidad desde el punto de vista de un observador estacionario. Las líneas Stokes y anti-Stokes vienen dadas por la Ec. 48.

Respuesta Puesto que λ_i = 336.732 nm corresponde a $\tilde{\nu}_i$ = 29 697.2 cm^{-1}, las Ecs. 48*a* y 48*b* proporcionan las siguientes posiciones de las líneas:

J	0	1	2	3
Líneas Stokes				
$\tilde{\nu}$/cm^{-1}	29 685.3	29 677.3	29 669.3	29 661.4
λ/nm	336.868	336.958	337.048	337.139
Líneas anti-Stokes				
$\tilde{\nu}$/cm^{-1}			29 709.1	29 717.1
λ/nm			336.597	336.507

Comentario Existirá también una línea central intensa a 336.732 nm acompañada a ambos lados de líneas cuya intensidad primero crece y después disminuye (como resultado de los efectos del momento de transición y población). La extensión del espectro completo es muy pequeña, por lo que la luz incidente debe ser monocromática.

Autoevaluación 16.5 Repetir los cálculos para el espectro de rotación Raman del NH_3 (B = 9.977 cm^{-1}).

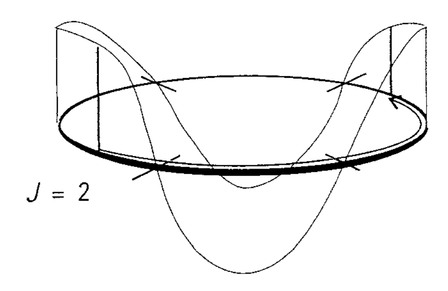
[Líneas Stokes a 29 637.3, 29 597.4, 29 557.5, 29 517.6 cm^{-1} y líneas anti-Stokes a 29 757.1, 29 797.0 cm^{-1}]

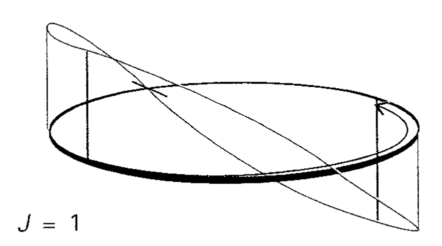
16.8 Estadística nuclear y estados rotacionales

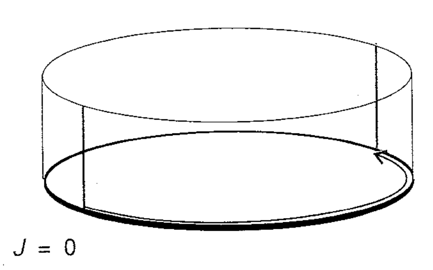
Si para la molécula de CO_2 se utiliza la Ec. 48 juntamente con el espectro de rotación Raman, la constante rotacional es inconsistente con otras medidas de la longitud de enlace C–O. Los resultados sólo son consistentes si se supone que la molécula puede existir con valores pares de *J*, de manera que las líneas Stokes sean 2 ← 0, 4 ← 2, etc. y no 5 ← 3, 3 ← 1, etc.

La explicación de por qué no aparecen estas líneas reside en el principio de Pauli y en el hecho de que los núcleos de O son bosones con spin 0: de la misma manera que el principio de Pauli excluye ciertos estados electrónicos, también lo hace con ciertos estados rotacionales. La forma del principio de Pauli expuesta en la *Justificación 13.7* establece que cuando se intercambian dos bosones idénticos, la función de onda debe permanecer invariante, incluso en el signo. En particular, cuando una molécula de CO_2 gira 180° se intercambian dos núcleos de O idénticos y, por tanto, la función de onda global debe permanecer invariante. Sin embargo, la inspección de la forma de las funciones de onda rotacionales (que tienen la misma forma que los orbitales atómicos *s*, *p*, etc.) muestra que cambian de signo según $(-1)^J$ en cada rotación (Fig. 16.28). Por tanto, para el CO_2 sólo están permitidos los valores pares de *J* y el espectro Raman sólo muestra líneas alternas.

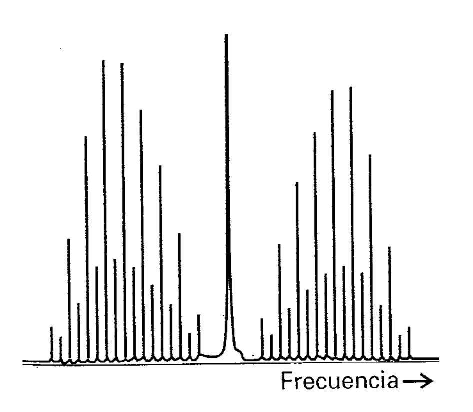
La ocupación selectiva de los estados rotacionales establecida a partir del principio de Pauli se denomina **estadística nuclear**. Hay que tener en cuenta la estadística nuclear siempre que en una rotación se intercambien núcleos equivalentes. Sin embargo, las consecuencias no son siempre tan simples como para el CO_2, ya que existen complicaciones adicionales cuando los núcleos tienen spin distinto de cero: pueden existir orientaciones relativas del spin nuclear consistentes con valores pares de *J* y otras orientaciones consistentes con valores de *J* impares. Por ejemplo, para las moléculas de hidrógeno y flúor que tienen dos núcleos idénticos con spin igual a $\frac{1}{2}$, veremos en la *Justificación 16.5* que existen tres







16.28 Simetrías de una función de onda rotacional (mostrada para mayor simplicidad como un rotor bidimensional) bajo una rotación de 180°. Las funciones de onda con J par no cambian de signo, mientras que sí lo hacen las que tienen J impar.



16.29 El espectro de rotación Raman de una molécula diatómica con dos núcleos idénticos de spin $\frac{1}{2}$ muestra una alternancia en las intensidades, consecuencia de la estadística nuclear.

veces más maneras de conseguir un estado con J impar que con J par y, en consecuencia, existe una alternancia 3 : 1 en la intensidad de su espectro de rotación Raman (Fig. 16.29). En general, para una molécula diatómica homonuclear con spin nuclear I, el número de maneras de alcanzar estados con J impar y par viene dado por la relación

$$\frac{\text{Número de maneras de alcanzar } J \text{ impar}}{\text{Número de maneras de alcanzar } J \text{ par}} = \begin{cases} (I+1)/I & \text{para spin nuclear semientero} \\ I/(I+1) & \text{para spin nuclear entero} \end{cases} \qquad (49)$$

Para el hidrógeno, $I = \frac{1}{2}$ y la relación es 3 : 1. Para el N_2, con $I = 1$, la relación es 1 : 2.

Justificación 16.5

Los núcleos de hidrógeno son fermiones, de manera que el principio de Pauli exige que la función de onda global cambie de signo al intercambiar las partículas. Sin embargo, la rotación de 180° en una molécula de H_2 tiene un efecto más complejo que el de un simple cambio de los núcleos, ya que intercambia también sus estados de spin si los spines nucleares están apareados (↑↓) y no los cambia si están desapareados (↑↑).

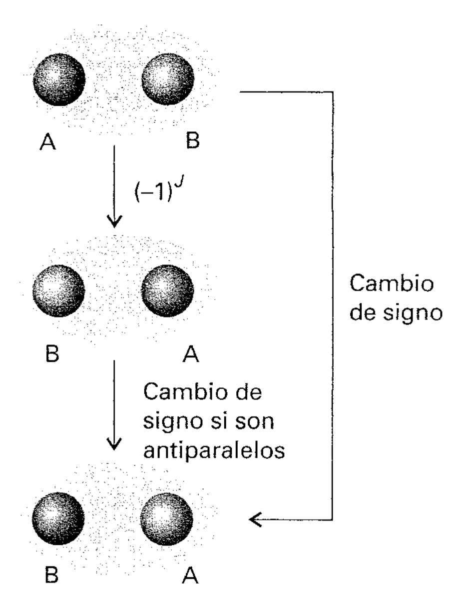
Para que la función de onda global cambie de signo cuando los spines son paralelos, la función de onda rotacional debe cambiar de signo, de manera que sólo están permitidos los valores de J impares. Contrariamente, si los spines nucleares están apareados su función de onda es $\alpha(\text{A})\beta(\text{B}) - \alpha(\text{B})\beta(\text{A})$, que cambia de signo cuando α y β se intercambian para conseguir el intercambio global A ↔ B (Fig. 16.30). Por tanto, en este caso para que la función de onda global cambie de signo es necesario que la función de onda rotacional *no* cambie de signo; esto significa que si los spines nucleares están apareados, sólo están permitidos valores de J pares.

Dado que existen tres estados nucleares con spines paralelos (como el estado triplete de dos electrones paralelos de la Fig. 13.26) y sólo uno con spines apareados (análogo al estado singulete de dos electrones de la Fig. 13.20), se deduce que las poblaciones de los estados con J impar y J par estarán en la relación 3 : 1, la misma relación que guardarán las intensidades de las transiciones originadas en estos niveles.

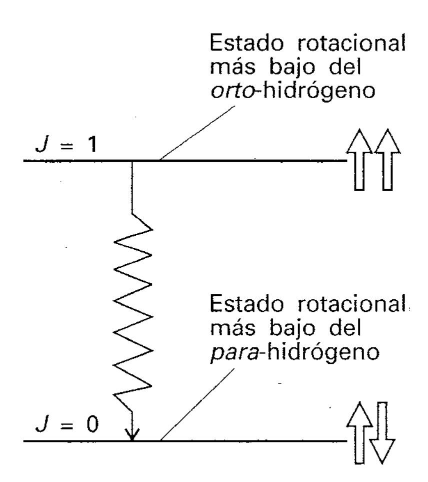
Las orientaciones relativas diferentes del spin nuclear cambian de la una a la otra de una forma muy lenta, de manera que la molécula de H_2 con spines desapareados permanece distinguible de la forma con spines apareados durante tiempos largos. Las dos formas del hidrógeno se pueden separar y almacenar mediante técnicas físicas. La forma con los spines nucleares paralelos es el ***orto*-hidrógeno** y la forma con los spines apareados es el ***para*-hidrógeno**. Ya que el *orto*-hidrógeno no puede existir en un estado con $J = 0$, continúa girando a muy bajas temperaturas y presenta una energía de punto cero rotacional efectiva (Fig. 16.31). Esta energía es importante para los fabricantes de hidrógeno líquido, ya que el *orto*-hidrógeno se convierte lentamente en *para*-hidrógeno (que puede existir con $J = 0$) al aparearse los spines nucleares y libera una energía rotacional que vaporiza el líquido. Para acelerar esta conversión de *orto*-hidrógeno a *para*-hidrógeno y evitar este problema, se utilizan diferentes técnicas. Una de ellas consiste en pasar el hidrógeno sobre una superficie metálica: las moléculas se adsorben como átomos, que se recombinan para dar la forma con menor energía, el *para*-hidrógeno.

Vibraciones de moléculas diatómicas

En esta sección adoptaremos la misma estrategia consistente en desarrollar expresiones para los niveles de energía, establecer las reglas de selección y finalmente, discutir la forma de los espectros. Veremos también que la excitación simultánea de la rotación modifica el aspecto de un espectro de vibración.



16.30 El intercambio de dos núcleos idénticos comporta el cambio de signo de la función de onda global, si los núcleos son fermiones. La redistribución se puede imaginar en dos etapas: la primera es la rotación de la molécula; la segunda es el intercambio de los spines distintos (representados mediante colores distintos de los núcleos). Si los núcleos tienen spines antiparalelos, la función de onda cambia de signo en la segunda etapa.



16.31 Cuando se enfría el hidrógeno las moléculas con spines nucleares paralelos se acumulan en el estado rotacional más bajo disponible, el que tiene $J = 1$. Las moléculas pueden llegar al estado rotacional más bajo ($J = 0$) sólo si los spines cambian su orientación relativa y se convierten en antiparalelos. Este proceso es lento en condiciones normales, de manera que se emite energía de forma lenta.

16.9 Vibraciones moleculares

Basaremos nuestro análisis en la Figura 16.32, que muestra la curva de energía potencial típica (como en la Fig. 14.1) de una molécula diatómica. En las zonas cercanas a R_e (en el mínimo de la curva) la energía potencial se puede aproximar a una parábola y, por lo tanto, se puede escribir

$$V = \tfrac{1}{2}kx^2 \qquad x = R - R_e \tag{50}$$

siendo k la **constante de fuerza** del enlace. Cuanto más abruptas sean las paredes del potencial (enlace rígido), mayor será la constante de fuerza.

Para ver la conexión entre la curva de energía potencial molecular y el valor de k, podemos hacer un desarrollo de la energía potencial alrededor del mínimo utilizando una serie de Taylor:

$$V(x) = V(0) + \left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x}\right)_0 x + \tfrac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}^2V}{\mathrm{d}x^2}\right)_0 x^2 + \cdots \tag{51}$$

El término $V(0)$ se puede escoger como cero arbitrario. La primera derivada de V es nula en el mínimo, de manera que el primer término no nulo es proporcional al cuadrado del desplazamiento. Para desplazamientos pequeños, podemos despreciar los términos con mayor exponente, de manera que

$$V(x) \approx \tfrac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}^2V}{\mathrm{d}x^2}\right)_0 x^2 \tag{52}$$

Por tanto, la primera aproximación a una curva de energía potencial molecular es un potencial parabólico y se puede identificar la constante de fuerza como

$$k = \left(\frac{\mathrm{d}^2V}{\mathrm{d}x^2}\right)_0 \tag{53}$$

Vemos, pues, que si la curva de energía potencial tiene una curvatura muy pronunciada cerca del mínimo, k será grande y, contrariamente, si la curvatura es suave, k será pequeña (Fig. 16.33).

La ecuación de Schrödinger para el movimiento relativo de dos átomos de masas m_1 y m_2 con una energía potencial parabólica es:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{ef}}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + \tfrac{1}{2}kx^2\psi = E\psi \tag{54}$$

donde m_{ef} es la **masa efectiva**:

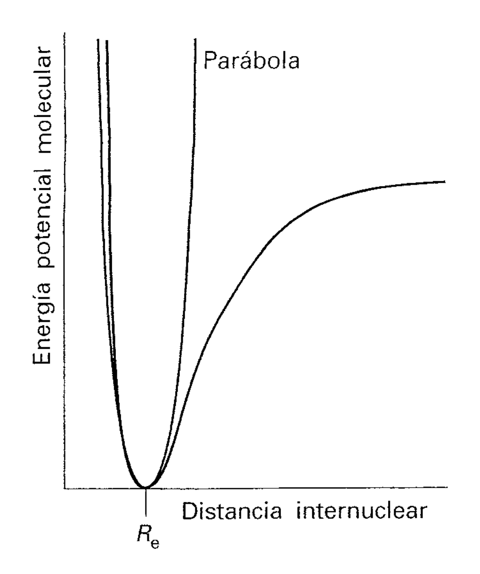
$$m_{ef} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{55}$$

Estas ecuaciones se han obtenido de la misma manera que en la *Justificación 13.1* pero aquí el proceso de separación de variables se utiliza para separar el movimiento relativo de los átomos del de la molécula como un todo.[9]

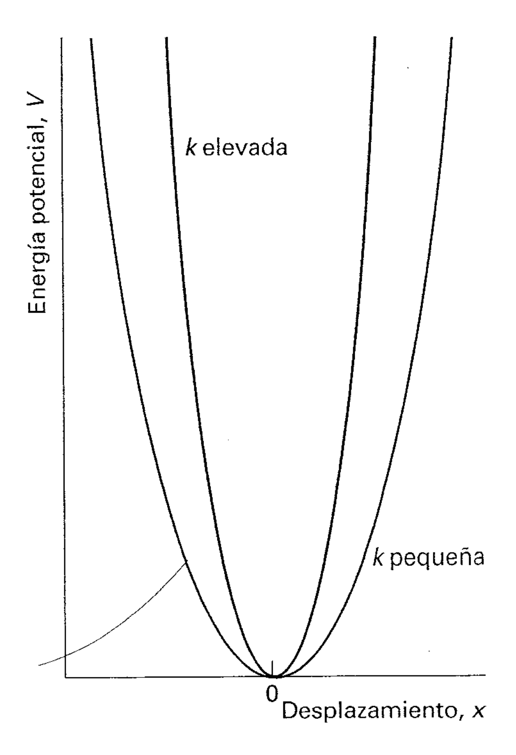
La ecuación de Schrödinger en la Ec. 54 es la misma que en la Ec. 12.30 para una partícula de masa m_{ef} sometida a un movimiento armónico. Por tanto, podemos utilizar los resultados de la Sección 12.4 para establecer los niveles de energía vibracional permitidos:

$$E_\upsilon = (\upsilon + \tfrac{1}{2})\hbar\omega \qquad \omega = \left(\frac{k}{m_{ef}}\right)^{1/2} \qquad \upsilon = 0, 1, 2, \ldots \tag{56}$$

9 En aquel contexto la masa efectiva se denominaba "masa reducida", nombre que también es ampliamente utilizado en este contexto.



16.32 Una curva de energía potencial molecular se puede aproximar a una parábola en las proximidades del mínimo. El potencial parabólico conduce a oscilaciones armónicas. Para energías de excitación elevadas la aproximación parabólica es burda (el potencial real está menos confinado) y totalmente inaceptable cerca del límite de disociación.



16.33 La constante de fuerza es una medida de la curvatura de la energía potencial cerca de la distancia de enlace de equilibrio. Un pozo con gran capacidad de confinamiento (uno con paredes verticales, un enlace rígido) corresponde a valores elevados de *k*.

Los **términos vibracionales** de una molécula, las energías de sus estados vibracionales expresadas como números de ondas, se representan mediante $G(\upsilon)$, con $E_\upsilon = hcG(\upsilon)$, de manera que

$$G(\upsilon) = (\upsilon + \tfrac{1}{2})\tilde{\nu} \qquad \tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\left(\frac{k}{m_{ef}}\right)^{1/2} \tag{57}$$

Las funciones de onda vibracionales son las mismas que las expuestas en la Sección 12.5.

Es importante observar que los términos vibracionales dependen de la masa efectiva de la molécula y no directamente de su masa total. Esta dependencia es físicamente razonable ya que, si el átomo 1 fuera tan pesado como un ladrillo, hallaríamos que $m_{ef} \approx m_2$, la masa del átomo más ligero. En este caso, la vibración sería la de un átomo ligero relativa a una pared estacionaria (es el caso, por ejemplo, de una molécula de HI donde el átomo de I apenas se mueve y $m_{ef} \approx m_H$). Para una molécula diatómica homonuclear $m_1 = m_2$ y la masa efectiva es la mitad de la masa total: $m_{ef} = \frac{1}{2}m$.

Ilustración

Una molécula de HCl tiene una constante de fuerza de 516 N m^{-1}, un valor típico razonable. La masa efectiva de $^1H^{35}Cl$ es 1.63×10^{-27} kg (obsérvese que esta masa es muy parecida a la de un átomo de hidrógeno, 1.67×10^{-27} kg, de manera que el átomo de Cl actúa de ladrillo). Estos valores implican que $\omega = 5.63 \times 10^{14}$ s^{-1}, $\nu = 89.5$ THz, (1 THz = 10^{12} Hz), $\tilde{\nu} = 2990$ cm^{-1}, $\lambda = 3.35$ μm. Estas características corresponden a las de una radiación electromagnética de la zona del infrarrojo.

16.10 Reglas de selección

La regla de selección general para la vibración molecular es que *el momento dipolar eléctrico de la molécula debe variar cuando se produce el movimiento relativo de los átomos.* Tales vibraciones se dice que son **activas en el infrarrojo**. La justificación clásica de esta regla es que si el dipolo cambia al vibrar la molécula puede provocar la oscilación del campo electromagnético y viceversa (Fig. 16.34); la base formal la veremos en la *Justificación 16.6.* Es importante observar que la molécula no debe tener necesariamente un dipolo permanente: la regla requiere que el dipolo varíe, posiblemente desde cero. Algunas vibraciones no modifican el momento dipolar de la molécula (por ejemplo, el movimiento de tensión en una molécula diatómica homonuclear) de manera que ni absorben ni emiten radiación: son **inactivas en el infrarrojo**. Las moléculas diatómicas homonucleares son inactivas porque su momento dipolar permanece nulo aunque se alargue el enlace; las moléculas diatómicas heteronucleares son activas en el infrarrojo.

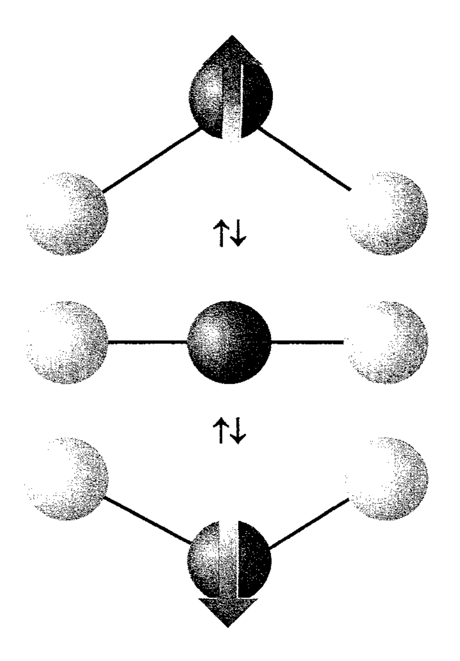
Justificación 16.6

La regla de selección general está basada en el análisis del momento dipolar de transición $\langle \upsilon_f|\boldsymbol{\mu}|\upsilon_i\rangle$. Para mayor simplicidad, consideraremos un oscilador unidimensional (como una molécula diatómica). El operador momento dipolar eléctrico depende de la situación de todos los electrones y de todos los núcleos de la molécula y, por tanto, varía cuando lo hace la distancia internuclear (Fig. 16.35). Si imaginamos que el momento dipolar es debido a dos cargas parciales $\pm\delta q$ separadas una distancia $R = R_e + x$, podemos expresar su variación con el desplazamiento desde la posición de equilibrio, x, como

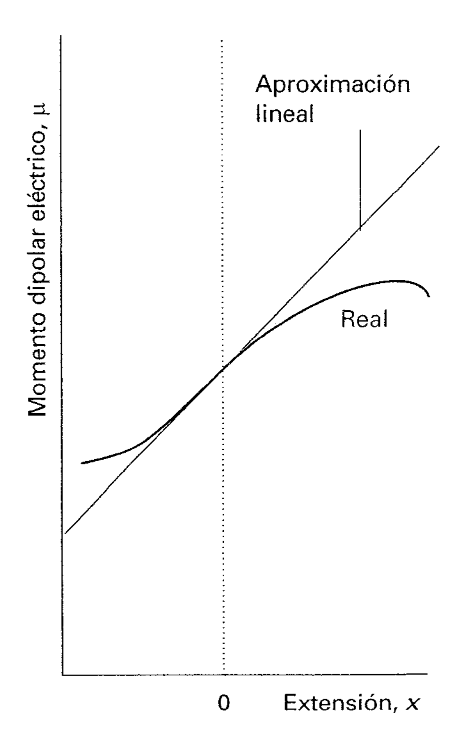
$$\mu = R\delta q = R_e\delta q + x\delta q = \mu_0 + x\delta q$$

siendo μ_0 el operador momento dipolar cuando los núcleos están a su distancia de equilibrio. Si $f \neq i$, se deduce que

$$\langle \upsilon_f|\mu|\upsilon_i\rangle = \mu_0\langle \upsilon_f|\upsilon_i\rangle + \delta q\langle \upsilon_f|x|\upsilon_i\rangle$$



16.34 La oscilación de una molécula, aunque sea no polar, puede provocar un dipolo oscilante que puede interaccionar con el campo electromagnético.



16.35 El momento dipolar eléctrico de una molécula diatómica heteronuclear varía como muestra la curva verde. Para pequeños desplazamientos, la variación del momento dipolar es proporcional al desplazamiento.

El término proporcional a μ_0 es nulo porque los estados con diferente valor de υ son ortogonales, de manera que el momento dipolar de transición es

$$\langle \upsilon_f|\mu|\upsilon_i\rangle = \langle \upsilon_f|x|\upsilon_i\rangle\,\delta q$$

Dado que

$$\delta q = \frac{d\mu}{dx}$$

se puede dar una expresión más general para el momento dipolar eléctrico,

$$\langle \upsilon_f|\mu|\upsilon_i\rangle = \langle \upsilon_f|x|\upsilon_i\rangle\left(\frac{d\mu}{dx}\right) \qquad (58)$$

Podemos ver, pues, que la parte derecha de la expresión es cero a no ser que el momento dipolar varíe con el desplazamiento. El elemento de matriz x será considerado en la *Justificación 16.7.*

Ilustración

De las siguientes moléculas N_2, CO_2, OCS, H_2O, $CH_2{=}CH_2$ y C_6H_6, todas excepto la de N_2 tienen algún modo vibracional que provoca un cambio del momento dipolar y, por tanto, todas excepto la de N_2 pueden tener espectro vibracional de absorción; no todos los modos de las moléculas complejas son activos a la vibración. Por ejemplo, en el CO_2 la tensión simétrica, en la que los enlaces O–C–O se alargan y encogen simétricamente, es inactiva porque deja invariante al momento dipolar (a cero).

Autoevaluación 16.6 Del siguiente conjunto de moléculas, ¿cuáles tienen vibraciones activas en el infrarrojo: H_2, NO, N_2O y CH_4?

[NO, N_2O, CH_4]

La regla de selección específica, que se obtiene analizando la expresión del momento de transición y las propiedades de las integrales de las funciones de onda del oscilador armónico (se verá en la *Justificación 16.7*), es

$$\Delta\upsilon = \pm 1 \qquad (59)$$

La transiciones con $\Delta\upsilon = +1$ corresponden a una absorción y aquellas con $\Delta\upsilon = -1$ a una emisión.

Justificación 16.7

La regla de selección específica se deduce considerando el valor del elemento de matriz x de la Ec. 58. Necesitamos expresar las funciones de ondas en función de los polinomios de Hermite, expuestos en la Sección 12.5, y a continuación utilizar sus propiedades (debería revisarse el Ejemplo 12.4, ya que proporciona detalles adicionales del cálculo). Sabiendo que $x = \alpha y$ con $\alpha = (\hbar^2/m_{ef}k)^{1/4}$ (Ec. 12.34), se obtiene

$$\langle \upsilon_f|x|\upsilon_i\rangle = N_{\upsilon_f}N_{\upsilon_i}\int_{-\infty}^{\infty} H_{\upsilon_f}xH_{\upsilon_i}e^{-y^2}\,dx$$
$$= \alpha^2 N_{\upsilon_f}N_{\upsilon_i}\int_{-\infty}^{\infty} H_{\upsilon_f}yH_{\upsilon_i}e^{-y^2}\,dy$$

Para evaluar la integral utilizamos la relación de recurrencia de la Tabla 12.1:

$$yH_\upsilon = \upsilon H_{\upsilon-1} + \tfrac{1}{2}H_{\upsilon+1}$$

Esta relación convierte el elemento de matriz en

$$\langle \upsilon_f|x|\upsilon_i\rangle = \alpha^2 N_{\upsilon_f} N_{\upsilon_i}\left\{\upsilon_i \int_{-\infty}^{\infty} H_{\upsilon_f} H_{\upsilon_i-1} e^{-y^2}\,dy + \tfrac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} H_{\upsilon_f} H_{\upsilon_i+1} e^{-y^2}\,dy\right\}$$

A partir de la Tabla 12.1 vemos que la primera integral es nula a no ser que $\upsilon_f = \upsilon_i - 1$ y la segunda también lo es a no ser que $\upsilon_f = \upsilon_i + 1$. Se deduce, pues, que el momento dipolar de transición es distinto de cero sólo si $\Delta\upsilon = \pm 1$.

A partir de la regla de selección específica se deduce que los números de ondas de las transiciones vibracionales permitidas, representados por $\Delta G_{\upsilon+\frac{1}{2}}$ para la transición $\upsilon + 1 \leftarrow \upsilon$, son

$$\Delta G_{\upsilon+\frac{1}{2}} = G(\upsilon + 1) - G(\upsilon) = \tilde{\nu} \tag{60}$$

Como se ha visto, $\tilde{\nu}$ pertenece a la región infrarroja del espectro electromagnético, luego las transiciones vibracionales emiten o absorben radiación infrarroja.

A temperatura ambiente $kT/hc \approx 200\ \text{cm}^{-1}$ y la mayoría de los números de ondas vibracionales son significativamente mayores que 200 cm^{-1}, de manera que, aplicando la distribución de Boltzmann se observa que inicialmente prácticamente todas las moléculas estarán en su estado vibracional fundamental. Así, la transición espectral más importante será la **transición fundamental** $1 \leftarrow 0$, y cabe esperar que el espectro consista en una única línea de absorción. Si las moléculas se obtienen en un estado vibracional excitado, como las moléculas excitadas de HF obtenidas a partir de la reacción $H_2 + F_2 \rightarrow 2HF^*$, también pueden aparecer las transiciones $5 \rightarrow 4$, $4 \rightarrow 3$, etc. (en emisión). En la aproximación armónica, todas estas líneas tienen la misma frecuencia y el espectro es una única línea. Sin embargo, como veremos a continuación, la no aplicabilidad de la aproximación armónica provoca que las transiciones se den a frecuencias ligeramente distintas y que se observen diferentes líneas en el espectro.

16.11 Anarmonicidad

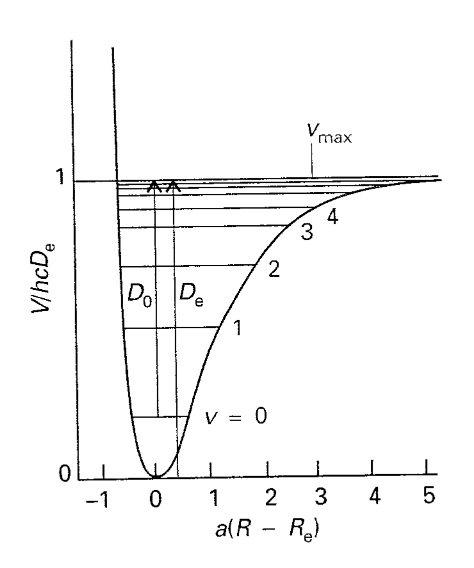
Los términos vibracionales de la Ec. 60 son sólo aproximados ya que están basados en una aproximación parabólica de la curva de energía potencial real. Una parábola no puede ser correcta para cualquier extensión del enlace, ya que no permite la disociación. Para excitaciones vibracionales elevadas, la oscilación de los átomos (de forma más precisa, la propagación de la función de onda vibracional) hace que la molécula llegue a zonas de la curva de energía potencial donde la aproximación parabólica es muy pobre y donde hay que considerar términos adicionales en la serie de Taylor del desarrollo de V (Ec. 51). El movimiento se convierte entonces en **anarmónico**, en el sentido de que la fuerza restauradora ya no es proporcional al desplazamiento. Dado que la curva real confina menos que la parábola, podemos anticipar que para excitaciones grandes los niveles de energía están menos separados.

(a) La convergencia de los niveles de energía

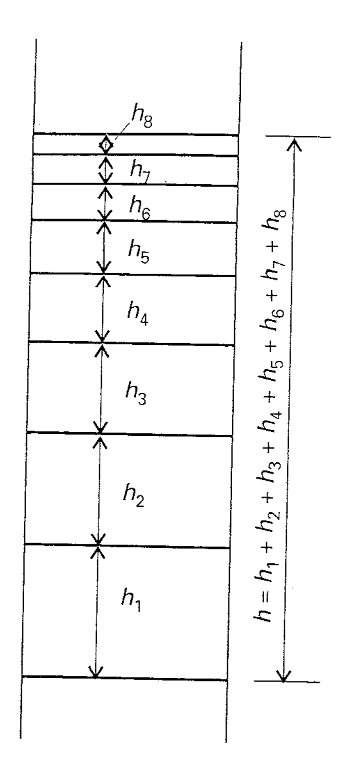
Una aproximación para calcular los niveles de energía en presencia de anarmonicidad consiste en utilizar una función que describa mejor la curva de energía potencial real. La **energía potencial de Morse** es:

$$V = hcD_e\left\{1 - e^{-a(R-R_e)}\right\}^2 \qquad a = \left(\frac{m_{ef}\omega^2}{2hcD_e}\right)^{1/2} \tag{61}$$

donde D_e es la profundidad en el mínimo de potencial (Fig. 16.36). Cerca del mínimo la variación de V con el desplazamiento es parecida a una parábola (como se puede comprobar desarrollando la exponencial hasta el primer término) pero, contrariamente a la parábola,



16.36 La curva de energía potencial de Morse reproduce la forma general de la curva de energía potencial molecular. Se puede resolver la correspondiente ecuación de Schrödinger y obtener los valores de las energías. El número de niveles enlazantes es finito. La ilustración también muestra la relación entre la energía de disociación, D_0, y el mínimo de energía, D_e, de una curva de energía potencial molecular.



16.37 La energía de disociación es la suma de las separaciones entre los niveles de energía vibracional hasta el límite de disociación de igual forma que la longitud de la escalera es la suma de las separaciones entre sus peldaños.

la Ec. 61 permite la disociación cuando el desplazamiento es elevado. Resolviendo la ecuación de Schrödinger para el potencial de Morse, los niveles de energía permitidos son

$$G(v) = (v + \tfrac{1}{2})\tilde{\nu} - (v + \tfrac{1}{2})^2 x_e\tilde{\nu} \qquad x_e = \frac{a^2\hbar}{2\mu\omega} = \frac{\tilde{\nu}}{4D_e} \tag{62}$$

El parámetro x_e se conoce como **constante de anarmonicidad**. El número de niveles vibracionales de un oscilador Morse es finito; la Figura 16.36 muestra los niveles para $v = 0, 1, 2, \ldots, v_{max}$. El segundo término en la expresión de G es negativo y su efecto es más importante a medida que v aumenta, hecho que provoca la convergencia de los niveles a números cuánticos elevados.

Aunque teóricamente el potencial de Morse es bastante útil, en la práctica se utilizan expresiones del tipo

$$G(v) = (v + \tfrac{1}{2})\tilde{\nu} - (v + \tfrac{1}{2})^2 x_e\tilde{\nu} + (v + \tfrac{1}{2})^3 y_e\tilde{\nu} + \cdots \tag{63}$$

donde x_e, y_e, ... son constantes empíricas características de la molécula que se ajustan a los datos experimentales y se calcula la energía de disociación de la molécula. Cuando existen anarmonicidades, los números de ondas de las transiciones con $\Delta v = +1$ son

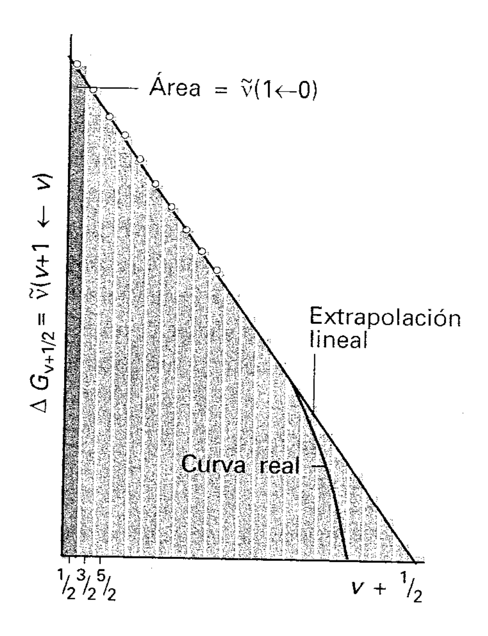
$$\Delta G_{v+\frac{1}{2}} = \tilde{\nu} - 2(v+1)x_e\tilde{\nu} + \cdots \tag{64}$$

Esta ecuación muestra que cuando $x_e \neq 0$ las transiciones se desplazan hacia números de ondas inferiores a medida que v aumenta.

La anarmonicidad también justifica la aparición de líneas adicionales de absorción débil correspondientes a las transiciones $2 \leftarrow 0$, $3 \leftarrow 0$, etc., aunque estos primero, segundo, ... **sobretonos** estén prohibidos por la regla de selección $\Delta v = \pm 1$. Por ejemplo, el primer sobretono corresponde a una absorción en

$$G(v+2) - G(v) = 2\tilde{\nu} - 2(2v+3)x_e\tilde{\nu} + \cdots \tag{65}$$

La aparición de los sobretonos es debida a que la regla de selección se ha deducido a partir de las propiedades de las funciones de onda de un oscilador armónico, que son sólo aproximadamente válidas cuando existe anarmonicidad. Por tanto, la regla de selección es sólo una aproximación. Para un oscilador anarmónico, están permitidos todos los valores de Δv, aunque las transiciones con $\Delta v > 1$ son débiles si la anarmonicidad es débil.



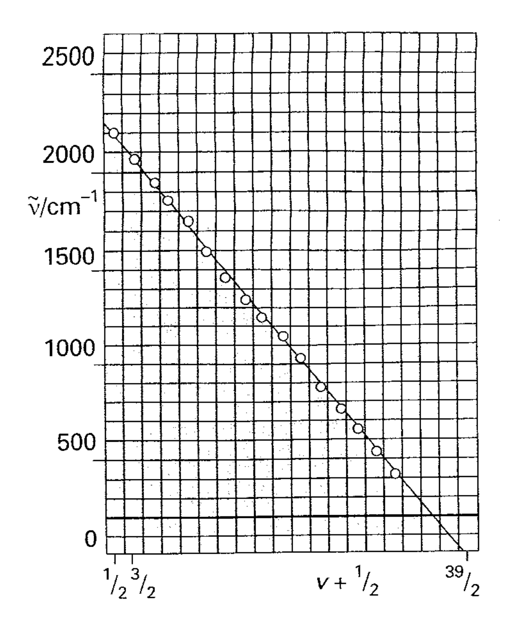
16.38 El área de la representación del número de ondas de transición frente al número cuántico vibracional es igual a la energía de disociación de la molécula. La suposición de que las diferencias se aproximan a cero linealmente es la base de la extrapolación de Birge-Sponer.

(b) La representación de Birge-Sponer

Cuando se detectan distintas transiciones vibracionales, se puede utilizar un procedimiento gráfico denominado **representación de Birge-Sponer** para determinar la energía de disociación del enlace, D_0. El fundamento de la representación de Birge-Sponer es que la suma de los intervalos sucesivos $\Delta G_{v+\frac{1}{2}}$ desde el nivel cero hasta el límite de disociación es la energía de disociación:

$$D_0 = \Delta G_{1/2} + \Delta G_{3/2} + \cdots = \sum_v \Delta G_{v+\frac{1}{2}} \tag{66}$$

cuando la altura de la escalera es la suma de la separación entre sus peldaños (Fig. 16.37). La Figura 16.38 muestra que el área bajo la representación de $\Delta G_{v+\frac{1}{2}}$ frente a $v + \frac{1}{2}$ es igual a la suma y, por tanto, a D_0. Cuando sólo se considera la constante de anarmonicidad x_e, los términos sucesivos disminuyen linealmente y la parte inaccesible del espectro se estima mediante una extrapolación lineal. Como se observa en la ilustración, la mayoría de las representaciones reales difieren de la representación lineal, de manera que el valor de D_0 obtenido mediante este método suele ser una sobreestimación del valor real.



16.39 Representación de Birge-Sponer utilizada en el Ejemplo 16.5. El área se obtiene simplemente contando los cuadrados por debajo de la línea o utilizando la fórmula para el área de un triángulo rectángulo.

Ejemplo 16.5 Utilización de una representación de Birge-Sponer

Los intervalos vibracionales observados para H_2^+ están situados a los siguientes valores, para las transiciones $1 \leftarrow 0$, $2 \leftarrow 1, \ldots$, respectivamente (en cm^{-1}): 2191, 2064, 1941, 1821, 1705, 1591, 1479, 1368, 1257, 1145, 1033, 918, 800, 677, 548, 411. Determinar la energía de disociación de la molécula.

Método Representar las separaciones frente a $v + \frac{1}{2}$, extrapolar linealmente hasta el eje horizontal y medir el área bajo la curva.

Respuesta Los puntos están representados en la Figura 16.39 y la extrapolación lineal se muestra mediante la línea punteada. El área bajo la curva (utilizando la fórmula para el área de un triángulo o contando los cuadrados) es 214. Cada cuadrado corresponde a 100 cm^{-1} (escala del eje vertical), de manera que la energía de disociación es 21 400 cm^{-1} (correspondiente a 256 kJ mol^{-1}).

Autoevaluación 16.7 Los niveles vibracionales del HgH convergen rápidamente, siendo los intervalos sucesivos 1203.7, 965.6, 632.4 y 172 cm^{-1}. Estimar la energía de disociación.

[35.6 kJ mol^{-1}]

16.12 Espectros de vibración-rotación

Se observa que cada línea del espectro vibracional de alta resolución de moléculas diatómicas heteronucleares en fase gas consiste en un gran número de componentes muy poco espaciadas (Fig. 16.40). Por este motivo, el espectro molecular a menudo se denomina **espectro de bandas.** La separación entre las componentes es del orden de 10 cm^{-1}, lo que sugiere que la estructura es debida a transiciones rotacionales que acompañan a la transición vibracional. Clásicamente cabe esperar un cambio rotacional si suponemos que la transición es debida a un cambio brusco de la longitud del enlace: es como un patinador sobre hielo que gira más rápidamente cuando tiene los brazos pegados al cuerpo y más lentamente cuando los tiene extendidos. Por tanto, la rotación molecular puede ser acelerada o frenada por una transición vibracional.

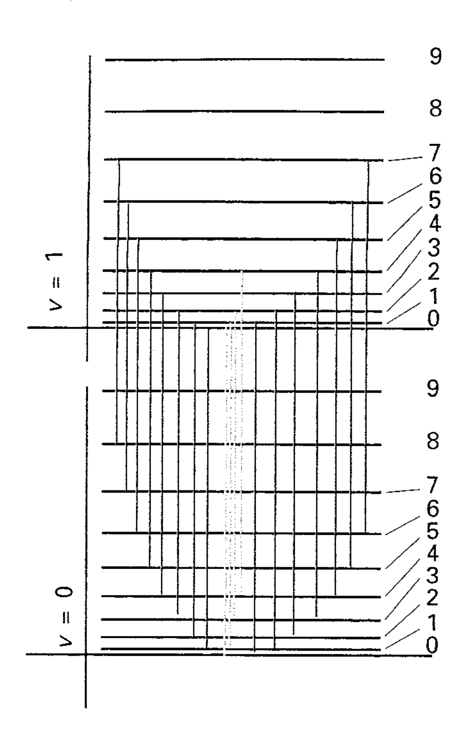
(a) Ramas espectrales

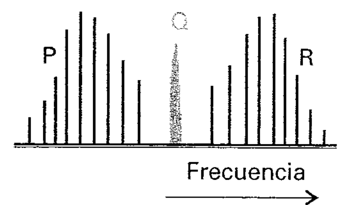
El análisis detallado mediante mecánica cuántica de los cambios simultáneos de vibración y rotación muestra que el número cuántico rotacional J varía en ± 1 durante la transición vibracional de una molécula diatómica. Si la molécula posee momento angular a lo largo de su eje, como ocurre con el momento angular orbital electrónico de la molécula $^2\Pi$ del NO, la regla de selección también permite $\Delta J = 0$.

La forma del espectro de vibración-rotación de una molécula diatómica se puede discutir en función del término combinado vibración-rotación, S:

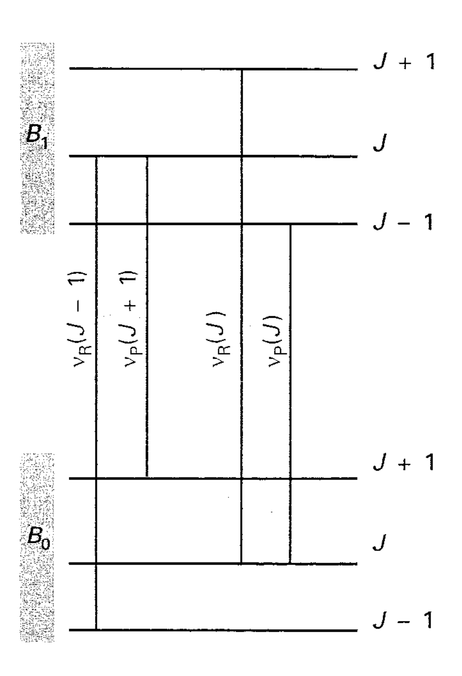
$$S(v, J) = G(v) + F(J) \qquad (67)$$

16.40 Espectro de vibración-rotación de alta resolución del HCl. Las líneas aparecen a pares porque contribuyen tanto el $H^{35}Cl$ como el $H^{37}Cl$ (su abundancia relativa es 3 : 1). No existe rama Q porque $\Delta J = 0$ está prohibido para esta molécula.





16.41 Formación de las ramas P, Q y R en un espectro de vibración-rotación. Las intensidades reflejan la población de los niveles rotacionales iniciales.



16.42 El método de combinación de diferencias utiliza el hecho de que algunas transiciones comparten un nivel común.

Si no tenemos en cuenta la anarmonicidad y la distorsión centrífuga,

$$S(v, J) = (v + \tfrac{1}{2})\tilde{\nu} + BJ(J+1) \tag{68}$$

En un tratamiento más detallado, B puede depender del estado vibracional ya que a medida que v aumenta, la molécula se expande ligeramente y el momento de inercia varía. En principio, nosotros continuaremos con la expresión simple.

Cuando se da la transición vibracional $v + 1 \leftarrow v$, J varía en ± 1 y en algunos casos en 0 (cuando $\Delta J = 0$ está permitida). Las absorciones se agrupan en tres zonas denominadas las **ramas** del espectro. La **rama P** está formada por las transiciones con $\Delta J = -1$:

$$\tilde{\nu}_P(J) = S(v+1, J-1) - S(v, J) = \tilde{\nu} - 2BJ \tag{69a}$$

Esta rama tiene líneas a $\tilde{\nu} - 2B$, $\tilde{\nu} - 4B, \ldots$ con una distribución de intensidades consecuencia tanto de las poblaciones de los niveles rotacionales como del momento de la transición $J - 1 \leftarrow J$ (Fig. 16.41). La **rama Q** contiene las líneas con $\Delta J = 0$ y sus números de ondas son

$$\tilde{\nu}_Q(J) = S(v+1, J) - S(v, J) = \tilde{\nu} \tag{69b}$$

para todos los valores de J. Esta rama, cuando está permitida (como en el NO), es una única línea al número de ondas de la transición vibracional. En la práctica, dado que las constantes rotacionales de dos niveles vibracionales son ligeramente distintas, la rama Q está formada por una agrupación de líneas muy juntas. En la Figura 16.41 existe un vacío donde cabría esperar la rama Q porque para el HCl está prohibida. La **rama R** está formada por las líneas con $\Delta J = +1$:

$$\tilde{\nu}_R(J) = S(v+1, J+1) - S(v, J) = \tilde{\nu} + 2B(J+1) \tag{69c}$$

Esta rama contiene líneas desplazadas desde $\tilde{\nu}$ a números de ondas más altos según $2B, 4B, \ldots$.

La separación entre las líneas de las ramas P y R de una transición vibracional proporciona el valor de B, de manera que se puede determinar la longitud del enlace sin necesidad de tener un espectro de rotación pura. Sin embargo, el último método es más preciso.

(b) Combinación de diferencias

La constante rotacional del estado vibracional excitado B_1 (en general, B_v) es ligeramente inferior a la del estado fundamental B_0 porque la anarmonicidad de la vibración provoca que la longitud de enlace sea ligeramente mayor en el estado excitado. En consecuencia, la rama Q (si existe) consiste en una serie de líneas muy juntas, las líneas de la rama R convergen ligeramente a medida que J aumenta, y las de la rama P divergen:

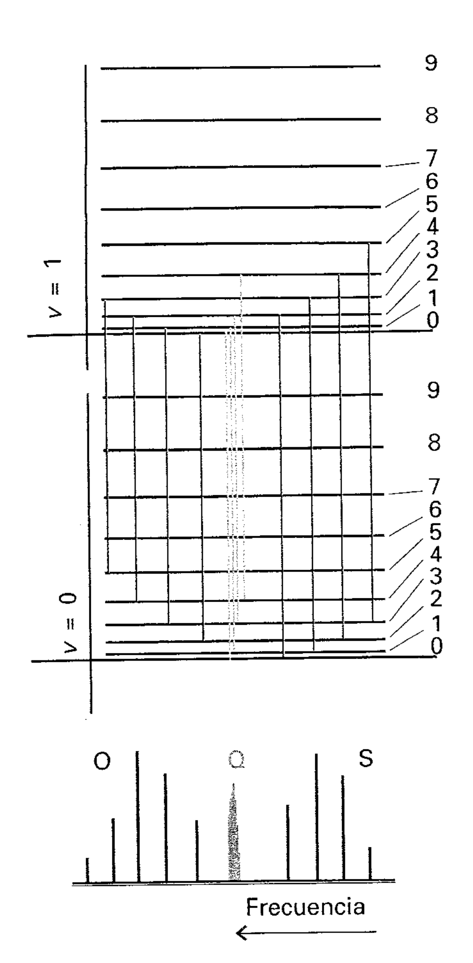
$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_P(J) &= \tilde{\nu} - (B_1 + B_0)J + (B_1 - B_0)J^2 \\ \tilde{\nu}_Q(J) &= \tilde{\nu} + (B_1 - B_0)J(J+1) \\ \tilde{\nu}_R(J) &= \tilde{\nu} + (B_1 + B_0)(J+1) + (B_1 - B_0)(J+1)^2\end{aligned} \tag{70}$$

Para determinar las dos constantes rotacionales por separado, se utiliza el método de la **combinación de diferencias**. Este procedimiento es ampliamente utilizado en espectroscopia para extraer la información relativa a un estado determinado. El método consiste en establecer las expresiones para la diferencia de números de ondas de transiciones a un estado común, de manera que la expresión resultante depende sólo de las propiedades del otro estado.

Como se puede ver en la Figura 16.42, las transiciones $\tilde{\nu}_R(J-1)$ y $\tilde{\nu}_P(J+1)$ tienen el estado superior común y cabe esperar que dependan de B_0. En efecto, a partir de la Ec. 70 se obtiene fácilmente

$$\tilde{\nu}_R(J-1) - \tilde{\nu}_P(J+1) = 4B_0(J + \tfrac{1}{2}) \tag{71a}$$

Por tanto, la representación de la combinación de diferencias frente a $J + \frac{1}{2}$ debería ser una línea recta de pendiente $4B_0$, a partir de la que se puede determinar la constante rotacional de la molécula en el estado $v = 0$. (Cualquier desviación de la linealidad es debida a la distorsión centrífuga, de manera que también se puede analizar este efecto.) De forma similar,



16.43 Formación de las ramas O, Q y S en un espectro de vibración-rotación Raman de un rotor lineal. Obsérvese que la escala de frecuencias está en la dirección opuesta a la de la Fig. 16.41, dado que las transiciones con mayor energía (a la derecha) extraen más energía del haz incidente y lo relegan a una frecuencia inferior.

$\tilde{\nu}_R(J)$ y $\tilde{\nu}_P(J)$ tienen el estado inferior común y, por tanto, la combinación de diferencias proporcionará información acerca del estado superior:

$$\tilde{\nu}_R(J) - \tilde{\nu}_P(J) = 4B_1(J + \tfrac{1}{2}) \qquad (71b)$$

Para el $^1H^{35}Cl$, las dos constantes rotacionales determinadas de esta manera son $B_0 = 10.440\ cm^{-1}$ y $B_1 = 10.136\ cm^{-1}$.

16.13 Espectros de vibración Raman de moléculas diatómicas

La regla de selección general para una transición de vibración Raman es que *la polarizabilidad debe cambiar al vibrar la molécula.* Dado que las moléculas diatómicas homonucleares y heteronucleares se expanden y contraen durante la vibración, va cambiando el control que los núcleos ejercen sobre los electrones y la polarizabilidad molecular varía. Por tanto, ambos tipos de moléculas son activos en vibración Raman.

La regla de selección específica para las transiciones de vibración Raman en la aproximación armónica es $\Delta v = \pm 1$. Las líneas situadas a una frecuencia mayor que la de la luz incidente son las líneas anti-Stokes y son aquellas para las que $\Delta v = -1$. Normalmente, estas líneas son muy débiles porque hay pocas moléculas que inicialmente estén en un estado vibracional excitado. Las líneas a baja frecuencia son las líneas Stokes y corresponden a $\Delta v = +1$. En los espectros de fase gas estas líneas tienen estructura, debido a las transiciones rotacionales simultáneas que acompañan a las excitaciones vibracionales (Fig. 16.43). Las reglas de selección son $\Delta J = 0, \pm 2$ (como en la espectroscopia Raman de rotación pura), que originan la **rama O** ($\Delta J = -2$), la rama Q ($\Delta J = 0$) y la **rama S** ($\Delta J = +2$):

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_O(J) &= \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu} - 2B + 4BJ \\ \tilde{\nu}_Q(J) &= \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu} \\ \tilde{\nu}_S(J) &= \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu} - 6B - 4BJ \end{aligned} \qquad (72)$$

Obsérvese que, contrariamente a lo que sucede en espectroscopia de infrarrojo, se obtiene una rama Q para todas las moléculas lineales. Por ejemplo, el espectro del CO de la Figura 16.44: la estructura de la rama Q es debida a las diferencias entre las constantes rotacionales de los estados vibracionales inferior y superior.

La información que se obtiene a partir de un espectro de vibración Raman es complementaria a la obtenida mediante espectroscopia de infrarrojo, ya que permite estudiar las moléculas diatómicas homonucleares. Los espectros se pueden interpretar en función de las constantes de fuerza, energías de disociación y longitudes de enlace. Algunas características así obtenidas se recogen en la Tabla 16.2.

Tabla 16.2* Propiedades de moléculas diatómicas

	$\tilde{\nu}/cm^{-1}$	B/cm^{-1}	$k/(N\ m^{-1})$
$^1H_2$	4400	60.86	575
$^1H^{35}Cl$	2991	10.59	516
$^1H^{127}I$	2309	6.61	313
$^{35}Cl_2$	560	0.244	323

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos* al final del volumen. Véanse las Tablas 14.2 y 14.3 para información relacionada (de D_e y R_e).

Vibraciones de moléculas poliatómicas

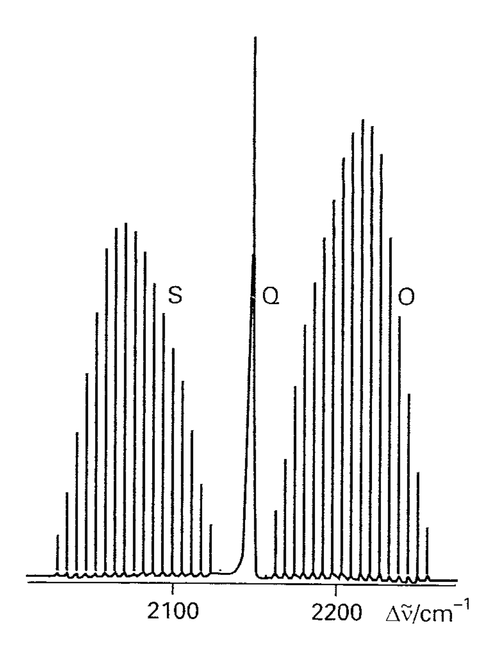
Para una molécula diatómica sólo existe un modo de vibración, la tensión del enlace. En las moléculas poliatómicas existen diferentes modos de vibración porque todas las longitudes y ángulos de enlace pueden variar.

16.14 Modos normales

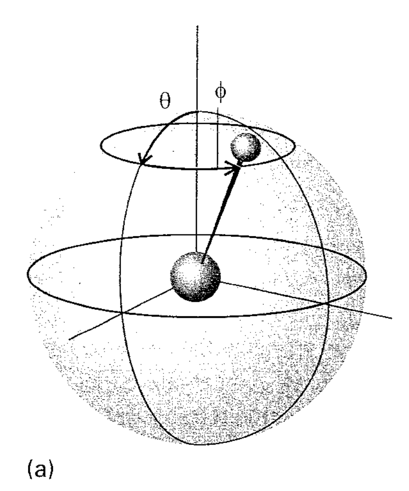
Empezaremos calculando el número total de modos de vibración de una molécula poliatómica. A continuación veremos que podemos escoger combinaciones de estos desplazamientos atómicos para obtener la descripción más simple posible de las vibraciones.

(a) Número de modos de vibración

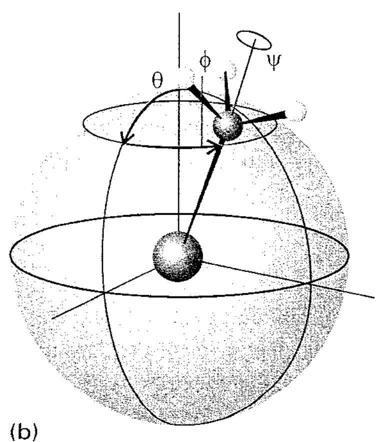
En la *Justificación 16.8* veremos que para una molécula no lineal que contiene N átomos, existen $3N - 6$ modos de vibración independientes. Si la molécula es lineal, existen $3N - 5$ modos de vibración independientes.



16.44 Estructura de una línea vibracional del espectro de vibración Raman del monóxido de carbono, mostrando las ramas O, Q y S.



(a)



(b)

16.45 (a) La orientación de una molécula lineal requiere la especificación de dos ángulos. (b) La orientación de una molécula no lineal requiere la especificación de tres ángulos.

Justificación 16.8

El número total de coordenadas necesarias para especificar la posición de los N átomos es $3N$. Cada átomo puede cambiar su posición variando una de sus tres coordenadas (x, y y z), de manera que el número total de desplazamientos posibles es $3N$. Estos desplazamientos se pueden agrupar de una manera físicamente sencilla. Por ejemplo, se necesitan tres coordenadas para especificar la posición del centro de masas de la molécula, de manera que tres de los $3N$ desplazamientos corresponden al movimiento de traslación de la molécula en conjunto. Los restantes $3N - 3$ modos son modos "internos", no traslacionales.

Para especificar la orientación en el espacio de una molécula lineal son necesarios dos ángulos: sólo es necesario dar la latitud y la longitud de la dirección en la que apunta el eje molecular (Fig. 16.45a). Sin embargo, si la molécula no es lineal necesitamos tres ángulos, porque también hay que especificar la orientación de la molécula alrededor de la dirección definida por la latitud y la longitud (Fig. 16.45b). Por tanto, dos (lineal) o tres (no lineal) de los $3N - 3$ desplazamientos internos son rotacionales. Esto nos deja $3N - 5$ (lineal) y $3N - 6$ (no lineal) desplazamientos relativos de los átomos: son los modos de vibración. Por tanto, el número de modos de vibración, N_{vib}, es $3N - 5$ para una molécula lineal y $3N - 6$ para una molécula no lineal.

Ilustración

El agua, H_2O, es una molécula no lineal y tiene tres modos de vibración (y tres de rotación); el CO_2 es una molécula triatómica lineal y tine cuatro modos de vibración (y sólo dos de rotación). Una molécula de tamaño medio como el naftaleno ($C_{10}H_8$) tiene 48 modos de vibración distintos.

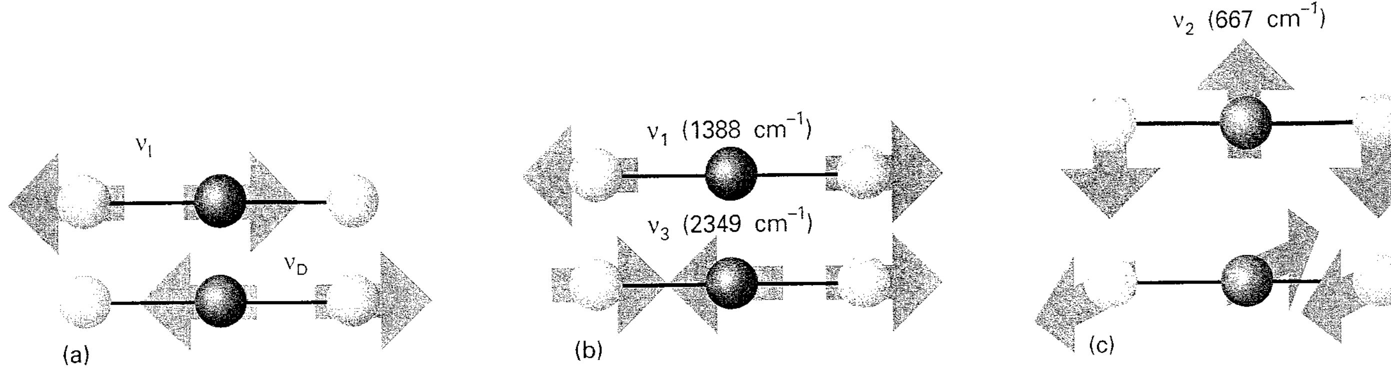
(b) Combinaciones de desplazamientos

La siguiente etapa consiste en encontrar la mejor descripción de los modos. Por ejemplo, para los cuatro modos del CO_2, una elección posible sería la de la Figura 16.46a. Esta ilustración muestra la tensión de un enlace (el modo ν_I), la del otro enlace (ν_D) y los dos modos de flexión perpendiculares (ν_2). Esta descripción, aunque es lícita, tiene un inconveniente: cuando se excita la vibración de un enlace CO, el movimiento del átomo de C provoca el movimiento del otro CO y la energía fluye de un lado y a otro entre ν_I y ν_D. Además, la posición del centro de masas de la molécula varía en cada vibración.

La descripción del movimiento vibracional es mucho más simple si se consideran combinaciones lineales de ν_I y ν_D. Por ejemplo, una combinación es ν_1 de la Figura 16.46b: este modo es la **tensión simétrica**. En este modo el átomo de C está "amortiguado" simultáneamente desde ambos lados y el movimiento continúa de forma indefinida. Otro modo es ν_3, la **tensión antisimétrica**, en el que los dos átomos de O siempre se mueven en la misma dirección, opuesta a la del átomo de C. Ambos modos son independientes en el sentido de que la excitación de uno no presupone la del otro y son dos de los "modos normales" de la molécula: los desplazamientos vibracionales colectivos e independientes. Los otros dos modos normales son los modos de tensión ν_2. En general, un **modo normal** es el movimiento de átomos o grupos de átomos sincronizado e independiente que puede ser excitado sin comportar la excitación de cualquier otro modo normal.

Los cuatro modos normales del CO_2 y, en general, los N_{vib} modos normales de las moléculas poliatómicas, son la clave para la descripción de las vibraciones moleculares. Cada modo normal, q, se comporta como un oscilador armónico independiente (si no se consideran las anarmonicidades) y cada uno consta de una serie de términos del tipo

$$G_q(v) = (v + \tfrac{1}{2})\tilde{\nu}_q \qquad \tilde{\nu}_q = \frac{1}{2\pi c}\left(\frac{k_q}{m_q}\right)^{1/2} \qquad (73)$$

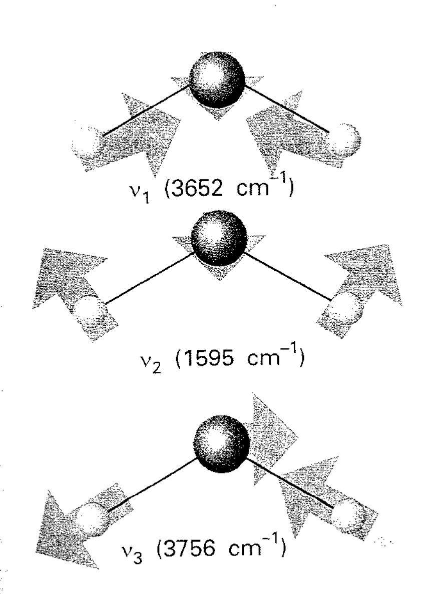


16.46 Descripciones alternativas de las vibraciones del CO_2. (a) Los modos de tensión no son independientes y si se excita un grupo CO el otro empieza a vibrar. (b) Las tensiones simétrica y antisimétrica son independientes y se puede excitar una sin modificar la otra: son modos normales. (c) Los dos movimientos de flexión perpendiculares son también modos normales.

donde $\tilde{\nu}_q$ es el número de ondas del modo q y depende de la constante de fuerza para el modo, k_q, y de la masa efectiva del modo, m_q. La masa efectiva del modo es una medida de la masa que está oscilando en la vibración y, normalmente, es una función compleja de las masas de los átomos. Por ejemplo, en la tensión simétrica del CO_2 el átomo de C es estacionario y la masa efectiva sólo depende de las masas de los dos átomos de O. En la tensión antisimétrica y en las flexiones se mueven los tres átomos y, por tanto, los tres contribuyen a la masa efectiva. La Figura 16.47 muestra los tres modos normales del H_2O: obsérvese que el modo predominantemente de flexión (ν_2) tiene una frecuencia inferior a la de los otros, que son esencialmente de tensión. Una cuestión importante a tener en cuenta es que sólo en casos especiales (como en la molécula de CO_2) los modos normales son de tensión pura o flexión pura. En general, un modo normal es un movimiento compuesto de tensiones y flexiones de los enlaces. Otro punto importante en este contexto que es, normalmente, en un modo normal los átomos pesados se mueven menos que los ligeros.

(c) Especies de simetría de los modos normales

Una de las maneras más sencillas de tratar los modos normales, particularmente en moléculas complejas, es clasificarlos de acuerdo con su simetría. Cada modo normal debe pertenecer a una especie de simetría del grupo puntual de la molécula, expuesto en el Capítulo 15.



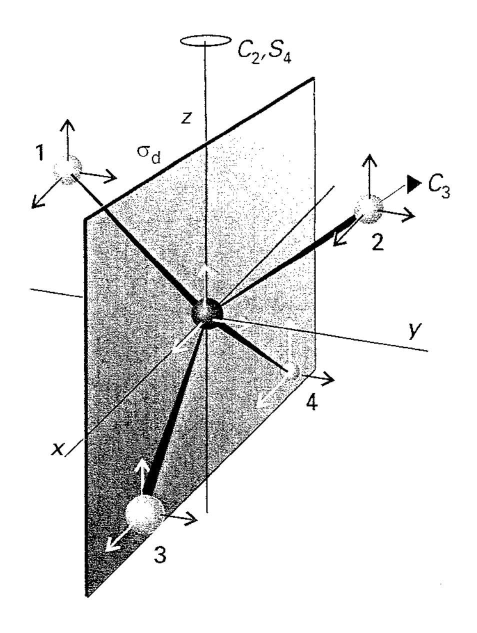
16.47 Los tres modos normales del H_2O. El modo ν_2 es predominantemente de flexión y se da a un número de ondas inferior a los de los otros dos.

Ejemplo 16.6 Identificación de las especies de simetría de un modo normal

Establecer las especies de simetría de los modos normales de vibración del CH_4, que pertenece al grupo T_d.

Método El primer paso consiste en identificar las especies de simetría de las representaciones irreducibles desarrolladas por los $3N$ desplazamientos de los átomos, utilizando la tabla de caracteres del grupo puntual de la molécula. Hallar estos caracteres considerando 1 si el desplazamiento es invariante bajo una operación de simetría, -1 si cambia de signo y 0 si cambia a otro desplazamiento. A continuación, eliminar las especies de simetría de las traslaciones. Los desplazamientos traslacionales desarrollan las mismas especies de simetría que x, y y z, de manera que se pueden obtener a partir de la parte derecha de la tabla. Finalmente, eliminar las especies de simetría de las rotaciones, que también figuran en la tabla de caracteres (indicadas mediante R_x, R_y o R_z).

Respuesta Existen $3 \times 5 = 15$ grados de libertad, de los que $3 \times 5 - 6 = 9$ son vibraciones. Observar la Figura 16.48. Ninguna coordenada de los desplazamientos varía respecto a E, de



16.48 Desplazamientos atómicos del CH_4 y elementos de simetría utilizados para calcular los caracteres.

manera que su carácter es 15. Respecto al C_3 ningún desplazamiento permanece invariante, luego su carácter es 0. Respecto al eje C_2 indicado, el desplazamiento en z del átomo central no varía, mientras que sus componentes x e y ambas cambian de signo. Por tanto, $\chi(C_2) = 1 - 1 - 1 + 0 + 0 + \cdots = -1$. Respecto al S_4 indicado, la componente z del desplazamiento del átomo central se invierte y $\chi(S_4) = -1$. Respecto a σ_d, los desplazamientos x y z del C, H_3 y H_4 no varían y los desplazamientos en y se invierten; por tanto, $\chi(\sigma_d) = 3 + 3 - 3 = 3$. Los caracteres resultantes son 15, 0, −1, −1, 3, correspondientes a $A_1 + E + T_1 + 3T_2$. Las traslaciones desarrollan T_2 y las rotaciones T_1. Por tanto, las nueve vibraciones desarrollan $A_1 + E + 2T_2$.

Comentario La Figura 16.49 muestra los diferentes modos. Veremos que el análisis de la simetría proporciona un método rápido para decidir qué modos son activos.

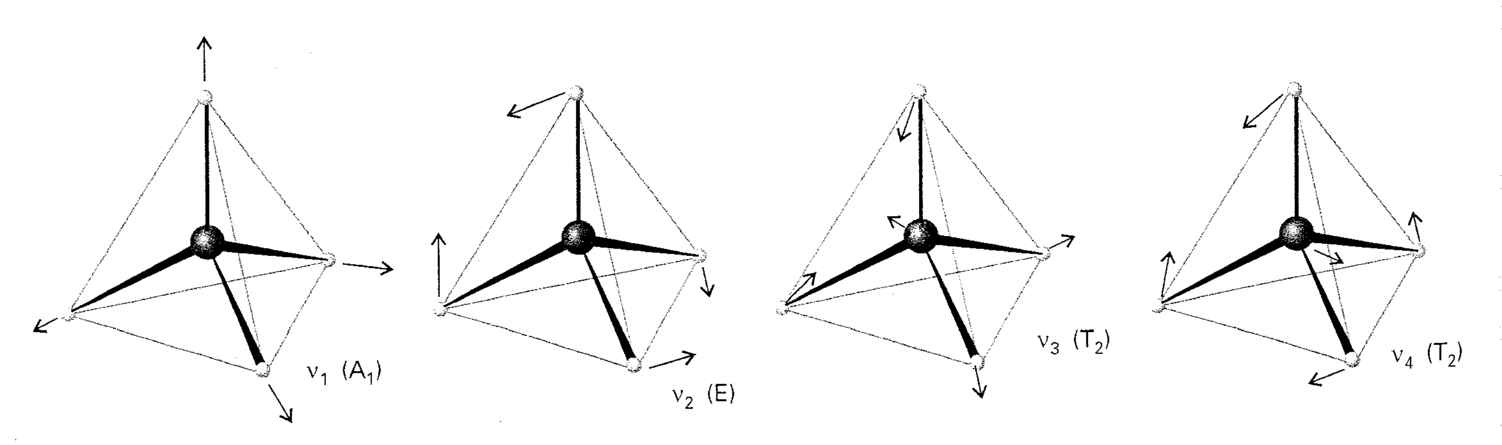
Autoevaluación 16.8 Establecer las especies de simetría de los modos normales del H_2O.
[$2A_1 + B_2$]

16.15 Espectros de vibración de moléculas poliatómicas

La regla de selección general para la actividad en el infrarrojo es que *el movimiento correspondiente a un modo normal debe ir acompañado de una variación del momento dipolar.* Algunas veces, basta con una simple ojeada para ver si se cumple esta regla. Por ejemplo, la tensión simétrica del CO_2 deja invariante al momento dipolar (a cero, ver Fig. 16.46), de manera que este modo será inactivo en el infrarrojo. Contrariamente, la tensión antisimétrica modifica el momento dipolar ya que la molécula se convierte en asimétrica mientras vibra y este modo será activo en el infrarrojo. Dado que la variación del momento dipolar se produce paralela al eje principal, la transición generada por este modo se clasifica en el espectro como **banda paralela**. Ambos modos de tensión son activos en el infrarrojo: están acompañados por un dipolo que varía perpendicularmente al eje principal, de manera que las transiciones implicadas se clasifican en el espectro como una **banda perpendicular**. Estas últimas bandas eliminan la linealidad de la molécula y como consecuencia se observa una rama Q: una banda paralela no tiene rama Q.

(a) Simetría y actividad de los modos normales

Para establecer la actividad de los modos normales más complejos es mejor utilizar la teoría de grupos. Para ello, se analiza la tabla de caracteres del grupo puntual de la molécula para



16.49 Modos normales de vibración típicos de una molécula tetraédrica. De hecho, existen dos modos de especie de simetría E y tres modos de cada especie de simetría T_2.

las especies de simetría de las representaciones irreducibles desarrolladas por x, y y z, ya que son también las especies de simetría de las componentes del momento dipolar eléctrico. A continuación se aplica la siguiente regla:

Si la especie de simetría de un modo normal es la misma que cualquiera de las especies de simetría de x, y o z, el modo es activo en el infrarrojo.

Justificación 16.9

La regla relaciona la forma del momento dipolar de la transición entre la función de onda del estado vibracional fundamental, ψ_0, y la del primer estado excitado, ψ_1. La componente x es

$$\mu_{x,\,10} = \langle 1|\mu_x|0\rangle = -e\int \psi_1^* x \psi_0 \, \mathrm{d}\tau \qquad (74)$$

con expresiones similares para las otras dos componentes del momento de transición. La función de onda del estado vibracional fundamental es una función gaussiana cuya forma es e^{-x^2}, por tanto, simétrica respecto a x. La función de onda del primer estado excitado conduce a una integral no nula sólo si es proporcional a x, de manera que el integrando sea proporcional a x^2 en lugar de a xy o a xz. Consecuentemente, la función de onda del estado excitado debe tener la misma simetría que el desplazamiento x.

Ejemplo 16.7 Identificación de modos activos en el infrarrojo

¿Qué modos normales del CH_4 son activos en el infrarrojo?

Método Analizar la tabla de caracteres de T_d para establecer las especies de simetría de x, y y z para esta molécula y utilizar la regla de selección anterior.

Respuesta Las funciones x, y y z desarrollan T_2. En el Ejemplo 16.6 hemos visto que las especies de simetría de los modos normales son $A_1 + E + 2T_2$. Por tanto, sólo los modos T_2 son activos en el infrarrojo.

Comentario Las distorsiones que acompañan a estos modos provocan un momento dipolar oscilante. El modo A_1, que es inactivo, es el "modo de respiración" simétrico de la molécula.

Autoevaluación 16.9 ¿Qué modos normales del H_2O son activos en el infrarrojo?

[Los tres]

(b) Forma del espectro

En la aproximación armónica, los modos activos están sujetos a la regla de selección específica $\Delta v_q = \pm 1$, de manera que el número de ondas de la transición fundamental (el "primer armónico") de cada modo activo es $\tilde{\nu}_q$. A partir del análisis del espectro se puede construir un esquema de la rigidez de distintas partes de la molécula: esto es, se establece su **campo de fuerzas**, que es el conjunto de constantes de fuerza correspondientes a todos los desplazamientos de los átomos. Sobre este esquema simple se superponen las complicaciones debidas a las anarmonicidades y a los efectos de la rotación molecular. A menudo la muestra es un líquido o un sólido cuyas moléculas no pueden rotar libremente. En un líquido, por ejemplo, una molécula sólo puede girar unos pocos grados antes de chocar con otra, por lo que cambia con frecuencia su estado de rotación. Este cambio de orientación al azar se denomina **tumbling** ("zarandeo").

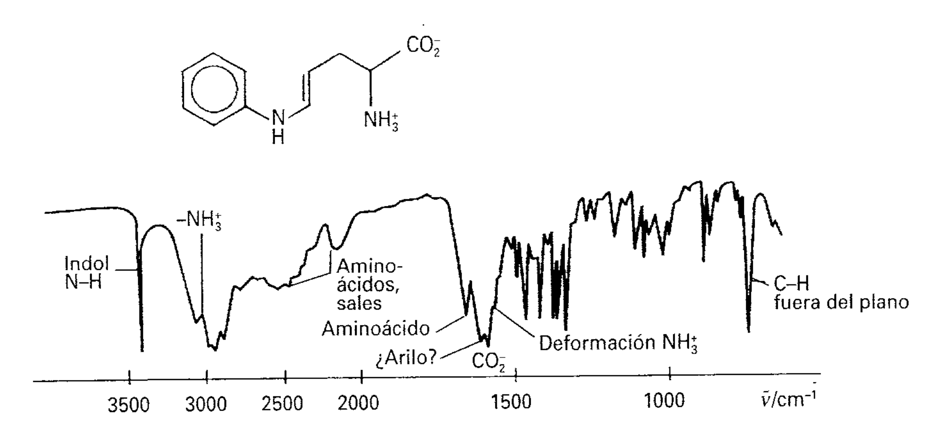
En los líquidos, los tiempos de vida de los estados de rotación son muy cortos y las energías de rotación están mal definidas. Las colisiones tienen lugar a una velocidad de unos 10^{13} s^{-1} y, aun admitiendo sólo un 10 % de éxito en el paso de un estado de rotación a otro debido a una colisión, se puede producir fácilmente un ensanchamiento por tiempo de vida (Ec. 24) de más de 1 cm^{-1}. Este efecto difumina la estructura rotacional del espectro de vibración, de manera que el espectro infrarrojo de moléculas en fase condensada suele estar formado por líneas anchas que se extienden a todo el intervalo del espectro resuelto en fase gas, no mostrando estructura en ramas.

Tabla 16.3* Números de ondas vibracionales típicos, $\tilde{\nu}/(cm^{-1})$

C—H tensión	2850-2960
C—H flexión	1340-1465
C—C tensión	700-1250
C=C tensión	1620-1680

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos*.

El análisis químico es una de las aplicaciones más importantes de la espectroscopia de infrarrojos para muestras en fase condensada, para las que la pérdida de la estructura rotacional por colisiones al azar es una simplificación que se agradece. El espectro vibracional de diferentes grupos de una molécula da lugar a absorciones a unas frecuencias características y con unas intensidades que son también comparables entre diferentes moléculas. Por tanto, se pueden identificar las moléculas de una muestra examinando su espectro de vibración y comparándolo con una tabla de frecuencias e intensidades características (Tabla 16.3 y Fig. 16.50).



16.50 El espectro de absorción infrarrojo de un aminoácido y la asignación parcial.

16.16 Espectros de vibración Raman de moléculas poliatómicas

Los modos normales de vibración de las moléculas son activos en Raman si van acompañados de una variación de la polarizabilidad, hecho que normalmente es bastante difícil de ver a simple vista. La tensión simétrica del CO_2, por ejemplo, contrae y expande alternativamente la molécula: este movimiento cambia la polarizabilidad de la molécula y es activo en Raman. Los otros dos modos del CO_2 dejan la polarizabilidad invariante y son inactivos en Raman.

(a) Aspectos de simetría de las transiciones Raman

La teoría de grupos proporciona una receta explícita para juzgar la actividad Raman de un modo normal. En este caso, se consideran las especies de simetría cuadráticas (como x^2, xy, etc.) de la tabla de caracteres, ya que se transforman de la misma manera que la polarizabilidad, y se aplica la siguiente regla:

> **Si la especie de simetría de un modo normal coincide con la especie de simetría de una forma cuadrática, el modo puede ser activo en Raman.**

Ilustración

Para decidir qué vibraciones del CH_4 son activas en Raman hay que analizar la tabla de caracteres del grupo T_d. En el Ejemplo 16.6 se estableció que las especies de simetría de los

modos normales son $A_1 + E + 2T_2$. Dado que las formas cuadráticas desarrollan $A_1 + E + T_2$, todos los modos normales son activos en Raman. Todas las vibraciones totalmente simétricas son activas en Raman (y polarizadas; ver el siguiente apartado), cualquiera que sea el grupo puntual de la molécula.

Autoevaluación 16.10 ¿Qué modos vibracionales del H_2O son activos en Raman?

[Los tres]

La siguiente **regla de exclusión** también resulta útil para decidir qué modos son activos:

Si una molécula tiene un centro de simetría, ninguno de los modos puede ser a la vez activo en infrarrojo y en Raman.

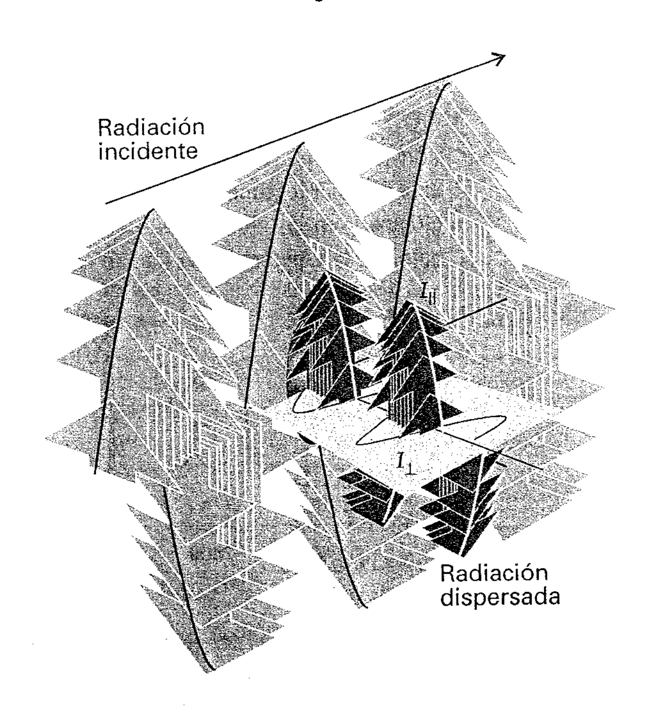
(Un modo puede ser inactivo en ambos.) Dado que a menudo resulta intuitivo ver si un modo modifica el momento dipolar molecular, esta regla nos permite identificar modos inactivos en Raman. La regla es aplicable al CO_2, pero no lo es ni al H_2O ni al CH_4 ya que no tienen centro de simetría.

(b) Despolarización

La asignación de líneas Raman a determinados modos vibracionales es más sencilla si se observa el estado de polarización de la luz dispersada. La **razón de despolarización**, ρ, de una línea es la relación de las intensidades, I, de la luz dispersada con polarizaciones perpendicular y paralela al plano de polarización de la radiación incidente:

$$\rho = \frac{I_\perp}{I_\parallel} \qquad [75]$$

Para determinar ρ se mide la intensidad de una línea Raman con un filtro polarizante (un "disco de onda media") primero paralelo y después perpendicular a la polarización del haz incidente. Si la luz emergente no está polarizada es que ambas intensidades son iguales y ρ es cercana a 1; si la luz retiene su polarización inicial, entonces $I_\perp = 0$ y $\rho = 0$ (Fig. 16.51). Una línea se clasifica como **despolarizada** si ρ es mayor o igual a 0.75 y como **polarizada** si $\rho < 0.75$. Sólo las vibraciones totalmente simétricas generan líneas polarizadas en las que se mantiene la polarización

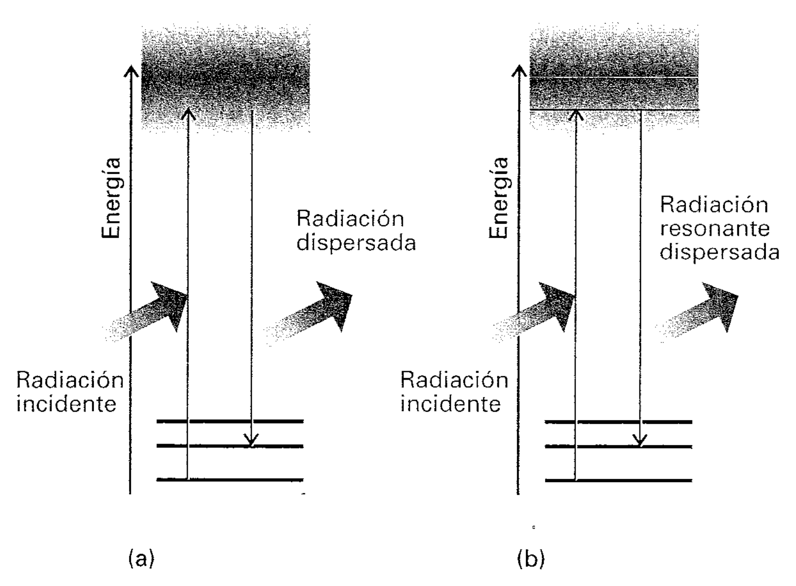


16.51 Definición de los planos utilizados para la definición de la razón de despolarización, ρ, en la dispersión Raman. Las flechas gruesas representan el vector eléctrico de la radiación incidente (verde) y dispersada (gris). Existe también una componente dispersada perpendicular, indicada mediante la línea ondulada.

incidente. Las vibraciones que no son totalmente simétricas generan líneas despolarizadas porque la radiación incidente también puede generar radiación en la dirección perpendicular.

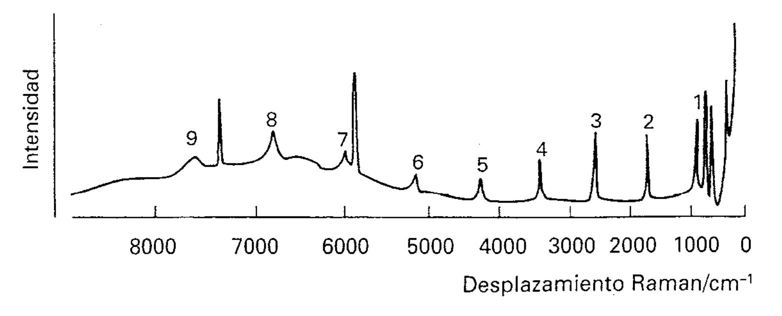
(c) Espectros de resonancia Raman

Se consigue una modificación del efecto Raman fundamental utilizando una radiación incidente cuya frecuencia prácticamente coincida con la de una transición electrónica de la muestra (Fig. 16.52). Este técnica se denomina **espectroscopia de resonancia Raman**, la cual se caracteriza por una intensidad de la radiación dispersada mucho más elevada. Ade-



16.52 (a) En la espectroscopia Raman convencional la radiación incidente no iguala la frecuencia de absorción de la molécula y existe sólo una transición "virtual" a un estado excitado. (b) Sin embargo, en el efecto de resonancia Raman la radiación incidente tiene una frecuencia que coincide con una transición molecular.

más, dado que a menudo son pocos los modos vibracionales que contribuyen a la dispersión más intensa, el espectro es mucho más simple. El espectro de resonancia Raman de la Figura 16.53, por ejemplo, corresponde al cromato de potasio sólido. Los nueve picos identificados son las líneas Stokes correspondientes a la excitación del modo simétrico del ion CrO_4^{2-} tetraédrico y a la transferencia de hasta nueve cuantos vibracionales durante la colisión fotón-ion. La elevada intensidad de las transiciones de resonancia Raman se utiliza para estudiar los iones metálicos en macromoléculas biológicas (como el hierro en la hemoglobina y en los citocromos o el cobalto en la vitamina B), ya que su abundancia es tan baja que la espectroscopia Raman convencional no los puede detectar. Una ventaja adicio-



16.53 Espectro Raman de resonancia del K_2CrO_4 sólido. Los picos son debidos a la tensión totalmente simétrica del anión CrO_4^{2-}. [W. Kiefer y H.J. Bernstein, *Molec. Phys.* 23, 835 (1972).]

nal es que la resonancia selecciona los fragmentos de una molécula que en la espectroscopia Raman convencional tendrían un espectro demasiado complejo para ser interpretado.

(d) Espectroscopia Raman anti-Stokes coherente

La intensidad de las transiciones Raman se puede amplificar mediante la **espectroscopia Raman anti-Stokes coherente** (CARS, Fig. 16.54). La técnica está basada en la posibilidad de que dos haces láser de frecuencias ν_1 y ν_2 que pasan a través de una muestra se pueden mezclar y generar una radiación coherente de diferentes frecuencias, una de las cuales es

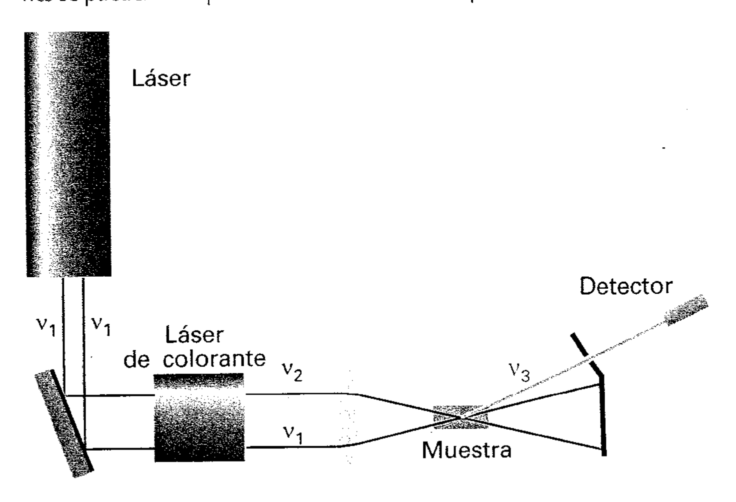
$$\nu' = 2\nu_1 - \nu_2 \tag{76}$$

Supongamos que se varía ν_2 hasta que coincide con alguna línea Stokes de la muestra, como la que tiene una frecuencia $\nu_1 - \Delta\nu$; la emisión coherente tendrá una frecuencia

$$\nu' = 2\nu_1 - (\nu_1 - \Delta\nu) = \nu_1 + \Delta\nu \tag{77}$$

que es la frecuencia de la correspondiente línea anti-Stokes. Esta radiación coherente forma un haz compacto de alta intensidad.

Una ventaja de la CARS es que se puede utilizar para estudiar transiciones Raman en presencia de una radiación competitiva de fondo incoherente, de manera que se puede emplear para observar el espectro Raman de especies en llamas. En este caso, las intensidades de las transiciones se pueden interpretar en función de la temperatura de las distintas zonas de la llama.



16.54 Dispositivo experimental para un experimento de CARS.

Ideas clave

Aspectos generales de la espectroscopia

16.1 Técnicas experimentales
- ☐ espectroscopia de emisión
- ☐ espectroscopia de absorción
- ☐ elemento dispersante
- ☐ transformada de Fourier
- ☐ detector
- ☐ espectroscopia Raman
- ☐ radiación Stokes
- ☐ radiación anti-Stokes
- ☐ radiación Rayleigh

16.2 Intensidades de las líneas espectrales
- ☐ transmitancia (7)
- ☐ ley de Beer-Lambert (8, 10)
- ☐ coeficiente de absorción molar
- ☐ absorbancia (9)
- ☐ coeficiente de absorción integrado (11)
- ☐ absorción estimulada
- ☐ coeficiente de absorción estimulada de Einstein (12)
- ☐ velocidad total de absorción
- ☐ coeficiente de emisión estimulada de Einstein (14)
- ☐ emisión espontánea
- ☐ coeficiente de emisión espontánea de Einstein (15)
- ☐ regla de selección general
- ☐ regla de selección específica

16.3 Anchura de las líneas
- ☐ efecto Doppler
- ☐ tiempo de vida
- ☐ ensanchamiento por tiempo de vida (24)
- ☐ desactivación por colisiones
- ☐ tiempo de vida colisional
- ☐ anchura natural

Espectros de rotación pura

16.4 Momentos de inercia
- ☐ momento de inercia (26)
- ☐ rotor rígido
- ☐ rotor esférico
- ☐ rotor simétrico
- ☐ rotor lineal
- ☐ rotor asimétrico

16.5 Niveles de energía de rotación
- ☐ constante rotacional (30, 36)
- ☐ término rotacional (32, 35)
- ☐ eje principal
- ☐ oblate (aplanado)
- ☐ prolate (alargado)
- ☐ efecto Stark
- ☐ constante de distorsión centrífuga

16.6 Transiciones rotacionales
- ☐ modulación Stark
- ☐ energías (43, 44)

16.7 Espectros de rotación Raman
- ☐ energías (48)

16.8 Estadística nuclear y estados rotacionales
- ☐ estadística nuclear
- ☐ *orto*-hidrógeno
- ☐ *para*-hidrógeno

Vibraciones de moléculas diatómicas

16.9 Vibraciones moleculares
- ☐ constante de fuerza (53)
- ☐ masa efectiva (55)
- ☐ término vibracional (57)

16.10 Reglas de selección
- ☐ activa en el infrarrojo
- ☐ inactiva en el infrarrojo
- ☐ transición fundamental

16.11 Anarmonicidad
- ☐ anarmónico
- ☐ energía potencial de Morse (61)
- ☐ constante de anarmonicidad (62)
- ☐ sobretonos
- ☐ representación de Birge-Sponer

16.12 Espectros de vibración-rotación
- ☐ espectro de bandas
- ☐ ramas (68)
- ☐ rama **P**
- ☐ rama **Q**
- ☐ rama **R**
- ☐ combinación de diferencias

16.13 Espectros de vibración Raman de moléculas diatómicas
- ☐ rama O
- ☐ rama S

Vibraciones de moléculas poliatómicas

16.14 Modos normales
- ☐ tensión simétrica
- ☐ tensión antisimétrica
- ☐ modo normal

16.15 Espectros de vibración de moléculas poliatómicas
- ☐ banda paralela
- ☐ banda perpendicular
- ☐ campo de fuerzas
- ☐ tumbling

16.16 Espectros de vibración Raman de moléculas poliatómicas
- ☐ regla de exclusión
- ☐ razón de despolarización (75)
- ☐ polarizada
- ☐ despolarizada
- ☐ espectroscopia de resonancia Raman
- ☐ espectroscopia Raman anti-Stokes coherente (CARS)

Lecturas adicionales

Artículos de interés general

N.C. Thomas, The early history of spectroscopy. *J. Chem. Educ.* **68**, 631 (1991).

R. Woods y G. Henderson, FTIR rotational spectroscopy. *J. Chem. Educ.* **64**, 921 (1987).

L. Glasser, Fourier transforms for chemists. Part I. Introduction to the Fourier transform. *J. Chem. Educ.* **64**, A228 (1987); Part II. Fourier transforms in chemistry and spectroscopy. *J. Chem. Educ.* **64**, A260 (1987).

W.D. Perkins, Fourier transform infrared spectroscopy: Part II. Advantages of FT-IR. *J. Chem. Educ.* **64**, A269 (1987).

P.L. Goodfriend, Diatomic vibrations revisited. *J. Chem. Educ.* **64**, 753 (1987).

A.R. Lacey, A student introduction to molecular vibrations. *J. Chem. Educ.* **64**, 756 (1987).

J.G. Verkade, A novel pictorial approach to teaching molecular motions in polyatomic molecules. *J. Chem. Educ.* **64**, 411 (1987).

F.A. Miller y G.B. Kauffman, C.V. Raman and the discovery of the Raman effect. *J. Chem. Educ.* **66**, 795 (1989).

M.-K. Ahn, A comparison of FTNMR and FTIR techniques. *J. Chem. Educ.* **66**, 802 (1989).

D.P. Strommen, Specific values of the depolarization ratio in Raman spectroscopy: their origins and significance. *J. Chem. Educ.* **69**, 803 (1992).

B.J. Bozlee, J.H. Luther y M. Buraczewski, The infrared overtone intensity of a simple diatomic molecule: nitric oxide. *J. Chem. Educ.* **69**, 370 (1992).

G. Henderson y B. Logsdon, Stark effects on rigid-rotor wavefunctions: a quantum description of dipolar rotors trapped in electric fields. *J. Chem. Educ.* **72**, 1021 (1995).

E. Grunwald, J. Herzog y C. Steel, Using Fourier transforms to understand spectral lineshapes. *J. Chem. Educ.* **72**, 210 (1995).

D.K. Graff, Fourier and Hadamard: transforms in chemistry. *J. Chem. Educ.* **72**, 304 (1995).

V.B.E. Thomsen, Why do spectral lines have a linewidth? *J. Chem. Educ.* **72**, 616 (1995).

R.S. Treptow, Bond energies and enthalpies: an often neglected difference. *J. Chem. Educ.* **72**, 497 (1995).

N.K. Kildahl, Bond energy data summarized. *J. Chem. Educ.* **72**, 423 (1995).

C.W. David, IR vibration-rotation spectrum of the ammonia molecule. *J. Chem. Educ.* **73**, 46 (1996).

D.A. Ramsay, Molecular spectroscopy. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **10**, 491. VCH, New York (1994).

J.R. Lombardi, Radiatin interaction with molecules. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **15**, 509. VCH, New York (1996).

I.P. Herman, Raman scattering. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **15**, 587. VCH, New York (1996).

H.G.M. Edwards, Raman spectroscopy instrumentation. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **16**, 1. VCH, New York (1996).

Textos y fuentes de datos e información

J.M. Hollas, *Modern spectroscopy*. Wiley, New York (1996).

J.M. Hollas, *High resolution spectroscopy*. Butterworth, London (1982).

P.F. Bernath, *Spectra of atoms and molecules*. Oxford University Press, New York (1995).

W. Gordy y R.L. Cook, *Microwave molecular spectra*. Wiley, New York (1974).

S. Wilson (ed.), *Methods in computational chemistry*, vol. 4, Molecular vibrations. Plenum, New York (1992).

K.P. Huber y G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure IV. Constants of diatomic molecules*. Van Nostrand-Reinhold, New York (1979).

L. Bellamy, *The infrared spectra of complex molecules*. Chapman & Hall, London (1980).

E.A.V. Ebsworth, D.W.H. Rankin y S. Cradock, *Structural methods in inorganic chemistry*. Blackwell Scientific, Oxford (1991).

R. Drago, *Physical methods for chemists*. Saunders, Philadelphia (1992).

G. Herzberg, *Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*. Van Nostrand, New York (1945).

E.B. Wilson, J.C. Decius y P.C. Cross, *Molecular vibrations*. McGraw-Hill, New York (1955).

Ejercicios

16.1 (a) Calcular la razón entre los coeficientes de Einstein de emisión espontánea y estimulada, A y B, para transiciones con las siguientes características: (a) rayos X de 70.8 pm, (b) luz visible de 500 nm, (c) radiación IR de 3000 cm^{-1}.

16.1 (b) Calcular la razón entre los coeficientes de Einstein de emisión espontánea y estimulada, A y B, para transiciones con las siguientes características: (a) radiación de radiofrecuencia de 500 MHz, (b) radiación microondas de 3.0 cm.

16.2 (a) Calcular la frecuencia de la transición $J = 4 \leftarrow 3$ en el espectro de rotación pura del $^{14}N^{16}O$. La longitud de enlace de equilibrio es 115 pm.

16.2 (b) Calcular la frecuencia de la transición $J = 3 \leftarrow 2$ en el espectro de rotación pura del $^{12}C^{16}O$. La longitud de enlace de equilibrio es 112.81 pm.

16.3 (a) Si el número de ondas de la transición rotacional $J = 3 \leftarrow 2$ del $^{1}H^{35}Cl$ considerado como un rotor rígido es 63.56 cm^{-1}, ¿cuánto valen (a) el momento de inercia de la molécula, (b) la longitud de enlace?

16.3 (b) Si el número de ondas de la transición rotacional $J = 1 \leftarrow 0$ del $^{1}H^{81}Br$ considerado como un rotor rígido es 16.93 cm^{-1}, ¿cuánto valen (a) el momento de inercia de la molécula, (b) la longitud de enlace?

16.4 (a) Sabiendo que el espaciado entre las líneas del espectro de microondas del $^{27}Al^{1}H$ tiene un valor constante de 12.604 cm^{-1}, calcular su momento de inercia y la longitud de enlace de la molécula [$m(^{27}Al)$ = 26.9815 u].

16.4 (b) Sabiendo que el espaciado entre las líneas del espectro de microondas del $^{35}Cl^{19}F$ tiene un valor constante de 1.033 cm^{-1}, calcular su momento de inercia y la longitud de enlace de la molécula [$m(^{35}Cl)$ = 34.9688 u, $m(^{19}F)$ = 18.9984 u].

16.5 (a) La constante rotacional del $^{127}I^{35}Cl$ es 0.1142 cm^{-1}. Calcular la longitud de enlace ICl ($m(^{35}Cl)$ = 34.9688 u, $m(^{127}I)$ = 126.9045 u).

16.5 (b) La constante rotacional del $^{12}C^{16}O_2$ es 0.39021 cm^{-1}. Calcular la longitud de enlace de la molécula ($m(^{12}C)$ = 12 u exactamente, $m(^{16}O)$ = 15.9949 u).

16.6 (a) Determinar las longitudes de enlace HC y CN en la molécula de HCN a partir de las constantes rotacionales $B(^{1}H^{12}C^{14}N)$ = 44.316 GHz, $B(^{2}H^{12}C^{14}N)$ = 36.208 GHz.

16.6 (b) Determinar las longitudes de enlace CO y CS en la molécula de OCS a partir de las constantes rotacionales $B(^{16}O^{12}C^{32}S)$ = 6081.5 MHz, $B(^{16}O^{12}C^{34}S)$ = 5932.8 MHz.

16.7 (a) El número de ondas de la radiación incidente en un espectrómetro Raman es 20 487 cm^{-1}. ¿Cuál es el número de ondas de la radiación dispersada Stokes para la transición $J = 2 \leftarrow 0$ del $^{14}N_2$?

16.7 (b) El número de ondas de la radiación incidente en un espectrómetro Raman es 20 623 cm^{-1}. ¿Cuál es el número de ondas de la radiación dispersada Stokes para la transición $J = 4 \leftarrow 2$ del $^{16}O_2$?

16.8 (a) La absorción infrarroja del $^{1}H^{81}Br$ da lugar a una rama R a partir de $v = 0$. ¿Cuál es el número de ondas de la línea originada desde el estado vibracional con $J = 2$? Utilizar la información de la Tabla 16.2.

16.8 (b) La absorción infrarroja del $^{1}H^{127}I$ da lugar a una rama R a partir de $v = 0$. ¿Cuál es el número de ondas de la línea originada desde el estado vibracional con $J = 2$? Utilizar la información de la Tabla 16.2.

16.9 (a) Un objeto de 1.0 kg suspendido en el extremo de una banda elástica tiene una frecuencia de vibración de 2.0 Hz. Calcular la constante de fuerza de la goma elástica.

16.9 (b) Un objeto de 2.0 g suspendido en el extremo de un muelle tiene una frecuencia de vibración de 3.0 Hz. Calcular la constante de fuerza del muelle.

16.10 (a) Calcular la diferencia porcentual entre los números de ondas de la vibración fundamental del $^{23}Na^{35}Cl$ y $^{23}Na^{37}Cl$ suponiendo que sus constantes de fuerza son las mismas.

16.10 (b) Calcular la diferencia porcentual entre los números de ondas de la vibración fundamental del $^{1}H^{35}Cl$ y $^{1}H^{37}Cl$ suponiendo que sus constantes de fuerza son las mismas.

16.11 (a) El número de ondas de la transición vibracional fundamental del $^{35}Cl_2$ es 564.9 cm^{-1}. Calcular la constante de fuerza del enlace (m (^{35}Cl) = 34.96 88 u).

16.11 (b) El número de ondas de la transición vibracional fundamental del $^{79}Br\ ^{81}Br$ es 323.2 cm^{-1}. Calcular la constante de fuerza del enlace (m (^{79}Br) = 78.9183 u, m(^{81}Br) = 80.9163 u).

16.12 (a) La molécula CH_2Cl_2 pertenece al grupo puntual C_{2v}. Los desplazamientos de los átomos desarrollan $5A_1 + 2A_2 + 4B_1 + 4B_2$. ¿Cuáles son las simetrías de los modos normales de vibración?

16.12 (b) Una molécula de disulfuro de carbono pertenece al grupo puntual $D_{\infty h}$. Los nueve desplazamientos de los tres átomos desarrollan $A_{1g} + A_{1u} + A_{2g} + 2E_{1u} + E_{1g}$. ¿Cuáles son las simetrías de los modos normales de vibración?

16.13 (a) ¿Cuáles de las siguientes moléculas pueden presentar un espectro de absorción de rotación pura en el microondas: (a) H_2, (b) HCl, (c) CH_4, (d) CH_3Cl, (e) CH_2Cl_2?

16.13 (b) ¿Cuáles de las siguientes moléculas pueden presentar un espectro de absorción de rotación pura en el microondas: (a) H_2O, (b) H_2O_2, (c) NH_3, (d) N_2O?

16.14 (a) ¿Cuáles de las siguientes moléculas pueden presentar un espectro de absorción en el infrarrojo: (a) H_2, (b) HCl, (c) CO_2, (d) H_2O?

16.14 (b) ¿Cuáles de las siguientes moléculas pueden presentar un espectro de absorción en el infrarrojo: (a) CH_3CH_3, (b) CH_4, (c) CH_3Cl, (d) N_2?

16.15 (a) ¿Cuáles de las siguientes moléculas pueden presentar un espectro Raman de rotación pura: (a) H_2, (b) HCl, (c) CH_4, (d) CH_3Cl?

16.15 (b) ¿Cuáles de las siguientes moléculas pueden presentar un espectro Raman de rotación pura: (a) CH_2Cl_2, (b) CH_3CH_3, (c) SF_6, (d) N_2O?

16.16 (a) ¿Cuál es el desplazamiento por efecto Doppler de la longitud de onda de un semáforo en rojo (660 nm) a una velocidad de aproximación de 80 km h^{-1}?

16.16 (b) ¿A qué velocidad de aproximación un semáforo en rojo (660 nm) parecería verde (520 nm)?

16.17 (a) Se observó que una línea espectral del $^{48}Ti^{8+}$ (masa 47.95 u) de una estrella distante se desplazó desde 654.2 nm hasta 706.5 nm y que su anchura aumentó hasta 61.8 pm. ¿Cuáles son la velocidad de recesión y la temperatura superficial de la estrella?

16.17 (b) Se observó que una línea espectral del $^{31}P^{3+}$ (masa 30.97 u) de una estrella distante se desplazó desde 326 nm hasta 365 nm y que su anchura aumentó hasta 45.8 pm. ¿Cuáles son la velocidad de recesión y la temperatura superficial de la estrella?

16.18 (a) Estimar el tiempo de vida de un estado para el que se obtiene una línea de anchura (a) 0.10 cm^{-1}, (b) 1.0 cm^{-1}.

16.18 (b) Estimar el tiempo de vida de un estado para el que se obtiene una línea de anchura (a) 100 MHz, (b) 2.14 cm^{-1}.

16.19 (a) Una molécula de un líquido experimenta alrededor de 1.0×10^{13} colisiones cada segundo. Suponer que (a) cada colisión es efectiva para desactivar vibracionalmente la molécula, (b) una colisión de cada 100 es efectiva. Calcular la anchura (en cm^{-1}) de las transiciones vibracionales de la molécula.

16.19 (b) Una molécula de un gas experimenta alrededor de 1.0×10^{9} colisiones cada segundo. Suponer que (a) cada colisión es efectiva para desactivar vibracionalmente la molécula, (b) una colisión de cada 10 es efectiva. Calcular la anchura (en hertz) de las transiciones rotacionales de la molécula.

16.20 (a) Calcular el número relativo de moléculas de Cl_2 ($\tilde{\nu}$ = 559.7 cm^{-1}) en el estado fundamental y primer estado excitado a (a) 298 K, (b) 500 K.

16.20 (b) Calcular el número relativo de moléculas de Br_2 ($\tilde{\nu}$ = 321 cm^{-1}) en el primer y segundo estados excitados a (a) 298 K, (b) 800 K.

16.21 (a) Los haluros de hidrógeno tienen los siguientes números de ondas de vibración fundamentales: 4141.3 cm^{-1} (HF); 2988.9 cm^{-1} ($H^{35}Cl$); 2649.7 cm^{-1} ($H^{81}Br$); 2309.5 cm^{-1} ($H^{127}I$). Calcular las constantes de fuerza del enlace hidrógeno-haluro.

16.21 (b) Predecir los números de ondas de la vibración fundamental de los haluros de deuterio a partir de los datos del Ejercicio 16.21a.

16.22 (a) Para el $^{16}O_2$, los valores de ΔG para las transiciones $\upsilon = 1 \leftarrow 0$, $2 \leftarrow 0$ y $3 \leftarrow 0$ son, respectivamente, 1556.22, 3088.28 y 4596.21 cm^{-1}. Calcular $\tilde{\nu}$ y x_e. Suponer que y_e es cero.

16.22 (b) Para el $^{14}N_2$, los valores de ΔG para las transiciones $\upsilon = 1 \leftarrow 0$, $2 \leftarrow 0$ y $3 \leftarrow 0$ son, respectivamente, 2345.15, 4661.40 y 6983.73 cm^{-1}. Calcular $\tilde{\nu}$ y x_e. Suponer que y_e es cero.

16.23 (a) Los cinco primeros niveles de energía vibracional del HCl están a 1481.86, 4367.50, 7149.04, 9826.48 y 12399.8 cm^{-1}. Calcular la energía de disociación de la molécula en inverso de centímetros y electronvolts.

16.23 (b) Los cinco primeros niveles de energía vibracional del HI están a 1144.83, 3374.90, 5525.51, 7596.66 y 9588.35 cm^{-1}. Calcular la energía de disociación de la molécula en inverso de centímetros y electronvolts.

16.24 (a) El espectro de rotación Raman del $^{35}Cl_2$ (m(^{35}Cl) = 34.9688 u) muestra una serie de líneas Stokes separadas 0.9752 cm^{-1} y una serie similar de líneas anti-Stokes. Calcular la longitud de enlace de la molécula.

16.24 (b) El espectro de rotación Raman del $^{19}F_2$ (m(^{19}F) = 18.9984 u) muestra una serie de líneas Stokes separadas 3.5312 cm^{-1} y una serie similar de líneas anti-Stokes. Calcular la longitud de enlace de la molécula.

16.25 (a) ¿Cuántos modos normales de vibración tienen las siguientes moléculas: (a) H_2O, (b) H_2O_2, (c) C_2H_4?

16.25 (b) ¿Cuántos modos normales de vibración tienen las siguientes moléculas: (a) C_6H_6, (b) $C_6H_6CH_3$, (c) HC≡C—C≡CH?

16.26 (a) ¿Cuáles de las tres vibraciones de una molécula AB_2 son activas en infrarrojo o Raman si es (a) angular, (b) lineal?

16.26 (b) ¿Qué vibraciones de una molécula AB_3 son activas en infrarrojo o Raman si es (a) plana trigonal, (b) pirámide trigonal?

16.27 (a) Considerar el modo de vibración correspondiente a la expansión uniforme de un anillo de benceno. ¿Es activo en (a) Raman, (b) infrarrojo?

16.27 (b) Considerar el modo de vibración correspondiente a la flexión tipo bote de un anillo de benceno. ¿Es activo en (a) Raman, (b) infrarrojo?

Problemas

Problemas numéricos

16.1 Calcular la anchura Doppler (como una fracción de la longitud de onda de transición) para cualquiera de las transiciones del (a) HCl, (b) ICl a 25°C. ¿Cuáles serían las anchuras de las transiciones rotacionales y vibracionales (en MHz y cm^{-1}, respectivamente) sabiendo que $B(ICl) = 0.1142\ cm^{-1}$, $\tilde{\nu}(ICl) = 384\ cm^{-1}$ y la información adicional de la Tabla 16.2?

16.2 La frecuencia de colisión de una molécula de masa m en un gas a presión p viene dada por $z = 4\sigma (kT/\pi m)^{1/2} p/kT$, siendo σ la sección de colisión. Encontrar una expresión para el tiempo de vida limitado por la colisión de un estado excitado, suponiendo que todas las colisiones son efectivas. Estimar la anchura de la transición rotacional en el HCl (σ = 0.30 nm^2) a 25°C y 1 atm. ¿Hasta qué valor hay que reducir la presión del gas para poder asegurar que el ensanchamiento por colisión es menos importante que el ensanchamiento Doppler?

16.3 La constante rotacional del NH_3 es equivalente a 298 GHz. Calcular mediante ordenador la separación entre las líneas del espectro de rotación pura en GHz, cm^{-1} y nm y demostrar que el valor de B es consistente con una longitud de enlace N-H de 101.4 pm y un ángulo de enlace de 106.78°.

16.4 La constante rotacional para el CO es de 1.9314 cm^{-1} y 1.6116 cm^{-1} en el estado fundamental y primer estado de vibración excitado, respectivamente. ¿En cuánto varía la distancia internuclear como consecuencia de una transición?

16.5 El espectro Raman de rotación pura del C_6H_6 y del C_6D_6 gaseosos proporciona las siguientes constantes rotacionales: $B(C_6H_6) = 0.18960\ cm^{-1}$, $B(C_6D_6) = 0.15681\ cm^{-1}$. A partir de estos datos se han calculado los momentos de inercia a lo largo de un eje perpendicular al eje C_6: $I(C_6H_6) = 147.59 \times 10^{-47}$ kg m^2, $I(C_6D_6) = 178.45 \times 10^{-47}$ kg m^2. Calcular las longitudes de enlace CC, CH y CD.

16.6 Los niveles de energía vibracional del NaI están situados a los números de ondas 142.81, 427.31, 710.31 y 991.81 cm^{-1}. Demostrar que se ajustan a la expresión: $(v + \frac{1}{2})\tilde{\nu} - (v + \frac{1}{2})^2 x_e \tilde{\nu}$ y deducir la constante de fuerza, energía del punto cero y energía de disociación de la molécula.

16.7 Predecir la forma del ion nitronio, NO_2^+, a partir de su estructura de Lewis y del modelo VSEPR. La molécula tiene un modo vibracional activo en Raman a 1400 cm^{-1}, dos modos fuertemente activos en IR a 2360 y 540 cm^{-1} y otro débilmente activo en IR a 3735 cm^{-1}. ¿Son estos datos consistentes con la forma de la molécula prevista? Asignar los números de ondas vibracionales a los modos que los originan.

16.8 Para el $^1H^{35}Cl$ gas se obtuvieron líneas de absorción rotacional a los siguientes números de ondas [R.L. Hausler y R.A. Oetjen, *J. Chem. Phys.* **21**, 1340 (1953)]: 83.32, 104.13, 124.73, 145.37, 165.89, 186.23, 206.60 y 226.86 cm^{-1}. Calcular el momento de inercia y la longitud de enlace de la molécula. Predecir la posición de las líneas correspondientes para el $^2H^{35}Cl$.

16.9 ¿La longitud de enlace del HCl es la misma que la del DCl? Los números de ondas de las transiciones rotacionales $J = 1 \leftarrow 0$ para el $^1H^{35}Cl$ y $^2H^{35}Cl$ son 20.8784 y 10.7840 cm^{-1}, respectivamente. Las masas atómicas precisas para el ^1H y ^2H son 1.007 825 u y 2.0140 u, respectivamente. La masa del ^{35}Cl es 34.968 85 u. Basándose en esta información ¿se puede averiguar si las longitudes de enlace en las dos moléculas son iguales o distintas?

16.10 El espectro de microondas del $^{16}O^{12}CS$ [C.H. Townes, A.N. Holden y F.R. Merritt, *Phys. Rev.* **74**, 1113 (1948)] muestra las siguientes líneas de absorción (en GHz):

J	1	2	3	4
^{32}S	24.325 92	36.488 82	48.651 64	60.814 08
^{34}S	23.732 33		47.462 40	

Utilizar las expresiones de los momentos de inercia de la Tabla 16.1 y considerar que las longitudes de enlace no varían con la sustitución; calcular las longitudes de enlace CO y CS en OCS.

16.11 La molécula de HCl se describe bastante bien mediante un potencial de Morse con $D_e = 5.33$ eV, $\tilde{\nu} = 2989.7\ cm^{-1}$ y $x_e\tilde{\nu} = 52.05\ cm^{-1}$. Suponiendo que el potencial no cambia con la deuteración, predecir las energías de disociación (D_0) de (a) HCl, (b) DCl.

16.12 El potencial de Morse (Ec. 61) es sumamente útil como representación sencilla de la energía potencial molecular real. Cuando se estudió el RbH, se encontró que $\tilde{\nu} = 936.8\ cm^{-1}$ y $x_e\tilde{\nu} = 14.15\ cm^{-1}$. Representar la curva de energía potencial desde 50 pm hasta 800 pm alrededor de $R_e = 236.7$ pm. A continuación, analizar cómo la rotación de una molécula puede debilitar su enlace determinando la energía cinética de rotación de una molécula y representando $V^* = V + hcBJ(J + 1)$, con $B = \hbar/4\pi c\mu R^2$. Representar ambas curvas conjuntamente para J = 40, 80 y 100 y observar cómo afecta la rotación a la energía de disociación. (Los cálculos se simplifican mucho considerando $B = 3.020\ cm^{-1}$ a la longitud de enlace de equilibrio.)

Problemas teóricos

16.13 Demostrar que el momento de inercia de una molécula diatómica formada por dos átomos de masas m_A y m_B y distancia internuclear R es igual a $m_{ef}R^2$, siendo $m_{ef} = m_A m_B/(m_A + m_B)$.

16.14 Obtener una expresión para el valor de J correspondiente al nivel de energía rotacional más poblado para un rotor diatómico a una temperatura T, recordando que la degeneración de cada nivel es $2J + 1$. Evaluar la expresión para el ICl (para el que $B = 0.1142$ cm^{-1}) a 25°C. Repetir el problema para el nivel más poblado de un rotor esférico, sabiendo que cada nivel es $(2J + 1)^2$ veces degenerado. Evaluar la expresión para el CH_4 (para el que $B = 5.24$ cm^{-1}) a 25°C.

16.15 Los momentos de inercia de los haluros lineales de mercurio(II) son muy grandes, por lo que las ramas O y S de sus espectros Raman vibracionales presentan poca estructura rotacional. A pesar de ello, se pueden identificar los picos de ambas bandas, utilizándose para determinar las constantes rotacionales de las moléculas [R.J.H Clark y D.M. Rippon, *J. Chem. Soc. Faraday Soc. II* **69**, 1496 (1973)]. Sabiendo el valor de J correspondiente al máximo de intensidad, demostrar que la separación entre los picos de las ramas O y S viene dada por la *relación de Placzek-Teller* $\delta\tilde{\nu} = (32BkT/hc)^{1/2}$. A las temperaturas indicadas, se han obtenido las siguientes anchuras:

	$HgCl_2$	$HgBr_2$	HgI_2
θ/°C	282	292	292
$\delta\tilde{\nu}$/cm^{-1}	23.8	15.2	11.4

Calcular la distancia de enlace de las tres moléculas.

Problemas adicionales propuestos por Carmen Giunta y Charles Trapp

16.16 Los gases nobles y sus complejos son un constante centro de atención para el estudio de fuerzas interatómicas e intermoleculares débiles. J.-U. Grabow, A.S. Pine, G.T. Fraser, F.J. Lovas, R.D. Suenram, T. Emilsson, E. Arunan y H.S. Gutowsky [*J. Chem. Phys.* **102**, 1181 (1995)] midieron el espectro de rotación pura del ^{20}Ne^{40}Ar y obtuvieron una constante rotacional (realmente cB) de 2914.9 MHz. ¿Cuál es la distancia internuclear en el complejo? También obtuvieron una constante de distorsión centrífuga (realmente cD_J) de 231.01 kHz. Estimar el número de ondas de la vibración fundamental y la constante de fuerza del enlace débil. (m(^{40}Ar) = 39.963 u, m(^{20}Ne) = 19.992 u.)

16.17 B.D. Shizgal [*J. Molec. Structure (Theochem)* **391**, 131 (1997)] calcula los números de ondas de las transiciones vibracionales (basándose en cálculos mecanocuánticos) para el NeAr que son 1909.3, 1060.3 y 386.6 m^{-1} para 1-0, 2-1 y 3-2, respectivamente. Determinar los parámetros de Morse D_e y a para este complejo.

16.18 F. Luo, G.C. McBane, G. Kim, C.F. Giese y W.R. Gentry [*J. Chem. Phys.* **98**, 3564 (1993)] recogen observaciones experimentales del complejo He_2, especie que durante mucho tiempo no se había podido detectar. El hecho de que la observación requiera temperaturas próximas a 1 mK es consistente con los estudios que sugieren que hcD_e para el He_2 es de alrededor de 1.51×10^{-23} J, hcD_0 de alrededor de 2×10^{-26} J y R_e de alrededor de 297 pm. (a) Estimar el número de ondas de la vibración fundamental, la constante de fuerza, el momento de inercia y la constante rotacional a partir de las aproximaciones del oscilador armónico y del rotor rígido. (b) Un complejo con un enlace tan débil es improbable que sea rígido. Estimar el número de ondas vibracional y la constante de anarmonicidad suponiendo un potencial de Morse.

16.19 En un estudio del espectro rotacional del radical lineal FeCO, K. Tanaka, M. Shirasaka y T. Tanaka [*J. Chem. Phys.* **106**, 6820 (1997)] recogen las siguientes transiciones $J + 1 \leftarrow J$:

J	24	25	26
$\tilde{\nu}$/m^{-1}	214 777.7	223 379.0	231 981.2
J	27	28	29
$\tilde{\nu}$/m^{-1}	240 584.4	249 188.5	257 793.5

Calcular la constante rotacional de la molécula. Estimar también el valor de J del nivel energético rotacional más poblado a 298 K y 100 K.

16.20 En la constelación Ofiucus existe una nube interestelar gaseosa iluminada por detrás por la estrella ζ-Ofiucus. El análisis de las líneas de absorción electrónica-vibracional-rotacional de Fraunhofer realizado por U.S. Uhler y R.A. Patterson [*Astrophys. J.* **42**, 434 (1915)] muestra la presencia de moléculas de CN en el medio interestelar. Se observó una línea de absorción fuerte en la región del ultravioleta a $\lambda = 387.5$ nm, correspondiente a la transición $J = 0$-1. De forma inesperada, se encontró una segunda línea de absorción fuerte con una intensidad del 25 % de la primera y a una longitud de onda ligeramente inferior ($\Delta\lambda = 0.061$ nm), correspondiente a la transición $J = 1$-1 (aquí permitida). Calcular la temperatura de las moléculas de CN. Gerhard Herzberg, que recibiría más tarde el Premio Nobel por sus contribuciones a la espectroscopia, calculó una temperatura de 2.3 K. Aunque se sorprendió del su resultado, no fue consciente de su importancia. Si lo hubiera hecho, quizás su premio habría sido por el descubrimiento de la radiación cósmica de fondo.

16.21 Los niveles de energía rotacional del ion molecular H_3^+, un rotor simétrico oblate (aplanado), están dados por la Ec. 35 sustituyendo A por C cuando se ignoran la distorsión centrífuga y otras complicaciones. Los valores experimentales de las constantes de vibración-rotación son $\tilde{\nu}_2$ (E′) = 2521.6 cm^{-1}, $B = 43.55$ cm^{-1} y $C = 20.71$ cm^{-1}. (a) Demostrar que para una molécula plana no lineal como el H_3^+, $I_C = 2I_B$. La importante diferencia con los valores experimentales es debida a los factores ignorados en la Ec. 35. (b) Calcular un valor aproximado para la distancia internuclear en el H_3^+. (c) El valor de R_e obtenido a partir de los mejores cálculos mecanocuánticos por J.B. Anderson [*J. Chem. Phys.* **96**, 3702 (1991)] es 87.32 pm. Utilizar este resultado para calcular los valores de las constantes rotacionales B y C. (d) Suponiendo que H_3^+ y D_3^+ tienen las mismas geometría y constantes de fuerza, calcular las constantes espectroscópicas para D_3^+. El ion molecular D_3^+ fue generado por primera vez por J.T. Shy, J.W. Farley, W.E. Lamb Jr y W.H. Wing [*Phys. Rev. Lett.* **45**, 535 (1980)] quienes observaron la banda ν_2 (E′) en el infrarrojo.

17 Espectroscopia 2: transiciones electrónicas

Características de las transiciones electrónicas

17.1 Estructura vibracional

17.2 Diferentes tipos de transiciones

Destino de los estados electrónicamente excitados

17.3 Fluorescencia y fosforescencia

17.4 Disociación y predisociación

Láseres

17.5 Principios generales de la acción láser

17.6 Láseres prácticos

17.7 Aplicaciones de los láseres en química

Espectroscopia fotoelectrónica

17.8 La técnica

17.9 Espectroscopia fotoelectrónica ultravioleta

17.10 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

Ideas clave

Lecturas adicionales

Ejercicios

Problemas

En este capítulo nos concentraremos en las características cualitativas de las transiciones electrónicas, ya que no se pueden dar expresiones analíticas simples para los niveles de energía electrónica. En todo el capítulo consideraremos que las transiciones electrónicas se producen dentro de una red nuclear estacionaria. Prestaremos una atención especial a los procesos espontáneos de desactivación radiativa, incluyendo la fluorescencia y la fosforescencia. Un ejemplo especialmente importante es la desactivación radiativa estimulada que es la responsable de la acción de los láseres; veremos cómo se puede conseguir y utilizar esta emisión estimulada.

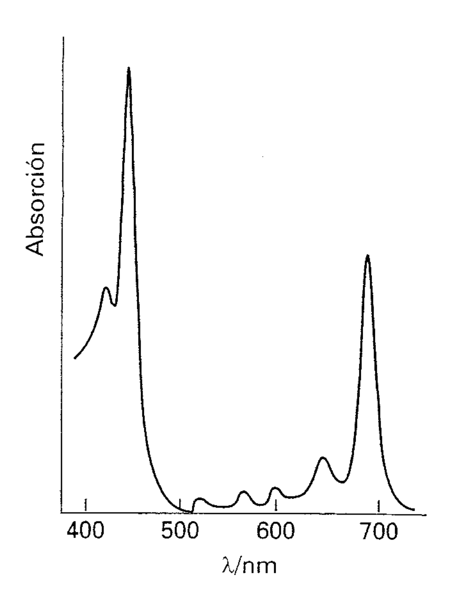
La fotoionización es un caso extremo de excitación electrónica en la que un electrón es arrancado de una molécula. La espectroscopia de fotoionización se utiliza para obtener información detallada sobre las energías de los orbitales y el comportamiento de los electrones en el enlace. Es, por tanto, una técnica experimental que permite estudiar los conceptos desarrollados en el Capítulo 14.

Las energías necesarias para modificar las distribuciones electrónicas de las moléculas son del orden de varios electronvolts (1 eV es equivalente a unos 8000 cm^{-1} o 100 kJ mol^{-1}). En consecuencia, los fotones emitidos o absorbidos cuando tienen lugar tales cambios corresponden a las regiones visible y ultravioleta del espectro (Tabla 17.1). En algunos casos, el desplazamiento de electrones puede ser tan importante que da lugar a la disociación de la molécula.

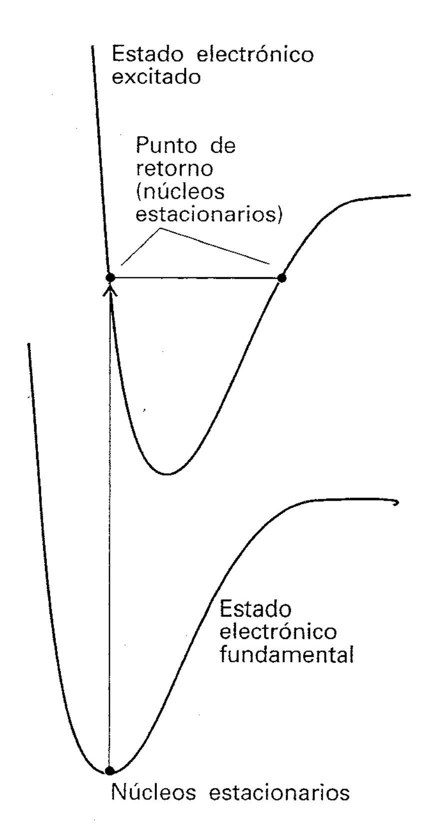
Tabla 17.1* Color, frecuencia y energía de la luz

Color	λ/nm	$\nu/(10^{14}$ Hz)	E/(kJ mol^{-1})
Infrarrojo	> 1000	< 3.0	< 120
Rojo	700	4.3	170
Amarillo	580	5.2	210
Azul	470	6.4	250
Ultravioleta	< 300	> 10	> 400

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos* al final del volumen.



17.1 Espectro de absorción de la clorofila en la región del visible. Obsérvese que absorbe en las regiones del rojo y del azul y que no absorbe la luz verde.



17.2 Según el pricipio de Franck-Condon, la transición vibracional más intensa tiene lugar desde el estado vibracional fundamental hasta el estado vibracional situado verticalmente encima. Las transiciones a otros niveles vibracionales también tienen lugar, pero con una intensidad menor.

Características de las transiciones electrónicas

Después de una transición electrónica, los núcleos y las moléculas están sujetos a fuerzas diferentes y la molécula puede responder empezando a vibrar. En muestras gaseosas, la estructura vibracional que resulta de las transiciones electrónicas se puede resolver, pero en un líquido o en un sólido las líneas normalmente se unen dando lugar a una banda ancha sin definición (Fig. 17.1). En una molécula en fase gas, superpuesta a las transiciones vibracionales que acompañan a la transición electrónica, aparece una estructura en ramas surgida de las transiciones rotacionales. Así, el espectro electrónico de muestras gaseosas es francamente complejo, pero contiene mucha información.

17.1 Estructura vibracional

En muestras líquidas, la anchura de las bandas de absorción electrónica es debida a la falta de resolución de la estructura vibracional. Esta estructura, que se puede resolver para gases y disolventes que interaccionan débilmente, surge de las transiciones vibracionales que acompañan a la excitación electrónica.

(a) El principio de Franck-Condon

La estructura vibracional de una transición electrónica se interpreta sobre la base del **principio de Franck-Condon**:

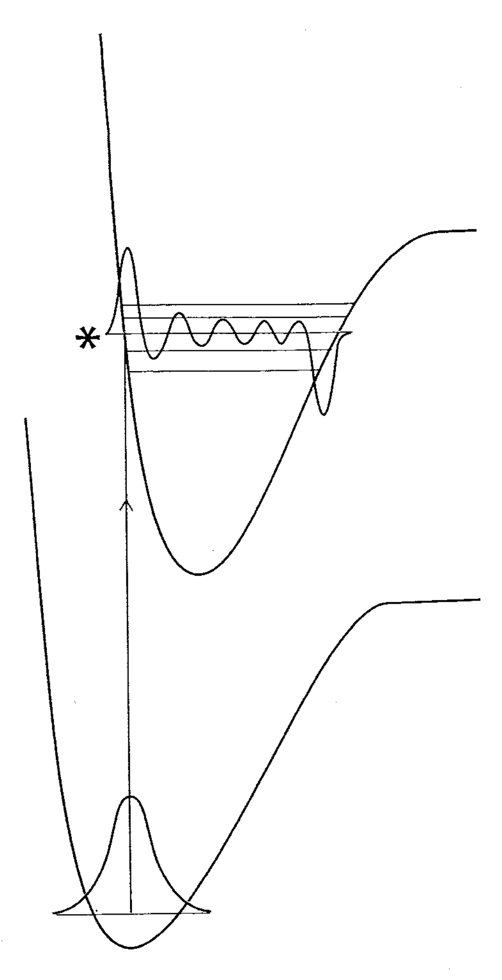
> **Debido a que la masa del núcleo es mucho mayor que la de los electrones, una transición electrónica es mucho más rápida que la respuesta del núcleo.**

Como resultado de una transición, la densidad electrónica se acumula rápidamente en unas zonas de la molécula y se elimina en otras, de forma que los núcleos inicialmente estacionarios experimentan súbitamente un nuevo campo de fuerzas. Los núcleos responden a la nueva fuerza empezando a vibrar (en términos clásicos), modificando en la oscilación su separación original, que se mantuvo invariante durante la rápida excitación electrónica. Así, la separación estacionaria de equilibrio de los núcleos en su estado electrónico inicial se convierte en un punto de retorno en su estado electrónico final (Fig. 17.2).

La versión mecanocuántica del principio de Franck-Condon refina esta imagen. Antes de la absorción, la molécula está en el estado vibracional más bajo de su estado electrónico inferior y la posición más probable de los núcleos es a la distancia de equilibrio, R_e. Es más probable que la transición electrónica se produzca cuando los núcleos se encuentren a esta distancia. Cuando se produce la transición, la molécula es excitada al estado representado por la curva superior. De acuerdo con el principio de Franck-Condon, la red nuclear permanece inalterada durante la excitación, de manera que podemos imaginar la transición como si fuera la línea vertical de la Fig. 17.3. Esta línea vertical es el origen de la expresión **transición vertical**, que se utiliza para designar la transición electrónica que se produce sin variación de la geometría nuclear.

La transición vertical pasa a través de varios niveles vibracionales del estado electrónico de mayor energía. Es en el nivel marcado con * en el que los núcleos tienen la máxima probabilidad de mantener la distancia inicial R_e (debido a que la función de onda vibracional tiene allí una amplitud máxima), de manera que este estado vibracional es el estado final más probable de la transición. Sin embargo, no es el único estado vibracional accesible ya que varios estados vecinos tienen una probabilidad apreciable de que los núcleos tengan una separación R_e. Por tanto, se producirán transiciones a todos los estados vibracionales de esta región, pero la más intensa será la dirigida al estado con una función vibracional que tenga el máximo más cercano a R_e.

La estructura vibracional del espectro depende de la posición horizontal relativa de las dos curvas de energía potencia, de manera que un desplazamiento horizontal apreciable de la curva superior favorece una **progresión vibracional** larga, es decir, una amplia estructura vibracional. Normalmente, la curva superior está desplazada a longitudes de enlace de



17.3 En la versión mecanocuántica del pricipio de Franck-Condon, la molécula experimenta una transición al estado vibracional superior que más se parece a la función de onda vibracional del estado fundamental de vibración. Las dos funciones de onda que se muestran son las que tienen la mayor integral de solapamiento entre todos los estados vibracionales del estado electrónico superior y, por tanto, son las más parecidas.

equilibrio superiores, debido a que los estados electrónicos excitados tienen, usualmente, un mayor carácter antienlazante que los estados electrónicos fundamentales.

La separación de las líneas vibracionales de un espectro de absorción electrónica depende de las energías vibracionales del estado electrónico *superior*. Por consiguiente, se puede utilizar el espectro de absorción electrónica para establecer los campos de fuerza y las energías de disociación de las moléculas excitadas electrónicamente (por ejemplo, vía una representación de Birge-Sponer, Sección 16.11b).

(b) Factores de Franck-Condon

La forma cuantitativa del principio de Franck-Condon se deduce de la expresión para el momento dipolar de la transición, $\boldsymbol{\mu}_{fi} = \langle f|\boldsymbol{\mu}|i\rangle$. El operador momento dipolar es una suma sobre todos los núcleos y electrones de la molécula:

$$\boldsymbol{\mu} = -e\sum_i \mathbf{r}_i + e\sum_I Z_I\mathbf{R}_I \qquad (1)$$

donde los vectores son las distancias desde el centro de carga de la molécula. La intensidad de la transición es proporcional al cuadrado del módulo de la magnitud del momento dipolar de la transición, $|\mu_{fi}|^2$ (Ec. 16.20), y veremos en la *Justificación 17.1* que esta intensidad es proporcional al cuadrado del módulo de la integral de solapamiento, $S(\upsilon_f, \upsilon_i)$, entre los estados vibracionales de los estados electrónicos inicial y final. Esta integral de solapamiento es una medida de la similitud de las funciones de onda en el estado electrónico superior e inferior: $S = 1$ para una coincidencia perfecta y $S = 0$ cuando no hay similitud.

Justificación 17.1

El estado completo de una molécula consta de una parte electrónica, $|\varepsilon\rangle$ y de una parte vibracional $|\upsilon\rangle$. Por tanto, dentro de la aproximación Born-Oppenheimer, el momento dipolar de la transición se factoriza de la siguiente manera:

$$\boldsymbol{\mu}_{fi} = \langle\varepsilon_f\upsilon_f|\left\{-e\sum_i \mathbf{r}_i + e\sum_I Z_I\mathbf{R}_I\right\}|\varepsilon_i\upsilon_i\rangle$$

$$= -e\sum_i \langle\varepsilon_f|\mathbf{r}_i|\varepsilon_i\rangle\langle\upsilon_f|\upsilon_i\rangle + e\sum_I Z_I\langle\varepsilon_f|\varepsilon_i\rangle\langle\upsilon_f|\mathbf{R}_I|\upsilon_i\rangle$$

El segundo término de la derecha en la última línea es nulo, ya que $\langle\varepsilon_f|\varepsilon_i\rangle = 0$ para dos estados electrónicos diferentes (son ortogonales). Por lo tanto,

$$\boldsymbol{\mu}_{fi} = -e\sum_i \langle\varepsilon_f|\mathbf{r}_i|\varepsilon_i\rangle\langle\upsilon_f|\upsilon_i\rangle = \boldsymbol{\mu}_{\varepsilon_f,\,\varepsilon_i}\,S(\upsilon_f, \upsilon_i) \qquad (2)$$

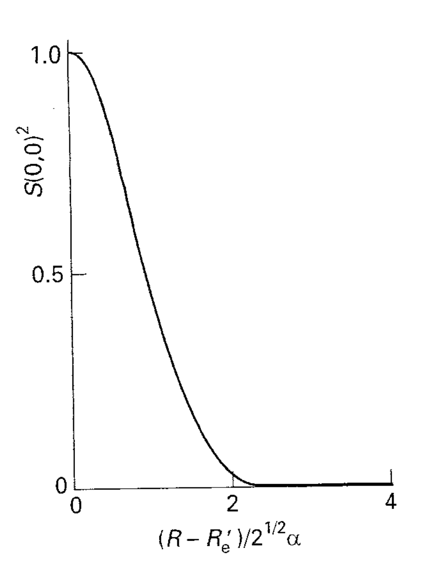
donde

$$\boldsymbol{\mu}_{\varepsilon_f,\,\varepsilon_i} = -e\sum_i \langle\varepsilon_f|\mathbf{r}_i|\varepsilon_i\rangle \qquad S(\upsilon_f, \upsilon_i) = \langle\upsilon_f|\upsilon_i\rangle \qquad (3)$$

El elemento de matriz $\boldsymbol{\mu}_{\varepsilon_f,\,\varepsilon_i}$ es el momento dipolar de la transición generado por la redistribución electrónica (una medida del "golpe" que propina esta redistribución al campo electromagnético y viceversa para la absorción). El factor $S(\upsilon_f, \upsilon_i)$ es la integral de solapamiento entre el estado vibracional $|\upsilon_i\rangle$ en el estado electrónico inicial de la molécula y el estados vibracional $|\upsilon_f\rangle$ en el estado electrónico final de la molécula.

Ya que la intensidad de la transición es proporcional al cuadrado de la magnitud del momento dipolar de la transición, la intensidad de una absorción es proporcional a $|S(\upsilon_f, \upsilon_i)|^2$, parámetro conocido como **factor de Franck-Condon** de la transición. Así, cuanto más elevado sea el solapamiento de la función de onda del estado vibracional en el estado electrónico superior con la función de onda vibracional en el estado electrónico inferior, más elevada será la intensidad de absorción de esta transición particular que es simultáneamente

electrónica y vibracional. Esta conclusión es la base de la representación de la Figura 17.3, en la que podemos ver que la función de onda vibracional del estado fundamental tiene el máximo solapamiento con los estados vibracionales del estado electrónico superior que tienen sus máximos a longitudes de enlace similares.



17.4 El factor de Franck-Condon para la disposición discutida en el Ejemplo 17.1.

Ejemplo 17.1 Cálculo del factor de Franck-Condon

Analizar la transición entre dos estados electrónicos, cuyas constantes de fuerza son iguales y sus longitudes de enlace son R_e y R_e'. Calcular el factor de Franck-Condon para la transición 0–0 y mostrar que la transición más intensa tiene lugar cuando las longitudes de enlace son iguales.

Método Necesitamos calcular $S(0, 0)$, la integral de solapamiento de las dos funciones de onda vibracionales de los dos estados fundamentales para calcular su cuadrado. La diferencia entre las funciones de onda vibracionales armónicas y anarmónicas es despreciable para $v = 0$, por lo que utilizaremos las funciones de onda del oscilador armónico (Tabla 12.1).

Respuesta Utilizamos las funciones de onda (reales)

$$\psi_0 = \left(\frac{1}{\alpha\pi^{1/2}}\right)^{1/2} e^{-y^2/2} \qquad \psi_0' = \left(\frac{1}{\alpha\pi^{1/2}}\right)^{1/2} e^{-y'^2/2}$$

donde $y = (R - R_e)/\alpha$ e $y' = (R - R_e')/\alpha$, con $\alpha = (\hbar^2/mk)^{1/4}$ (Sección 12.5a). La integral de solapamiento es

$$S(0, 0) = \langle 0|0\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0'\psi_0 \, dR = \frac{1}{\pi^{1/2}}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(y^2+y'^2)/2} \, dy$$

Ahora, introduciendo $\alpha z = R - \frac{1}{2}(R_e + R_e')$ transformamos esta expresión en

$$S(0, 0) = \frac{1}{\pi^{1/2}} e^{-(R_e-R_e')^2/4\alpha^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-z^2} \, dz$$

El valor de la integral es $\pi^{1/2}$. Por lo tanto, la integral de solapamiento es

$$S(0, 0) = e^{-(R_e-R_e')^2/4\alpha^2}$$

y el factor de Franck-Condon vale

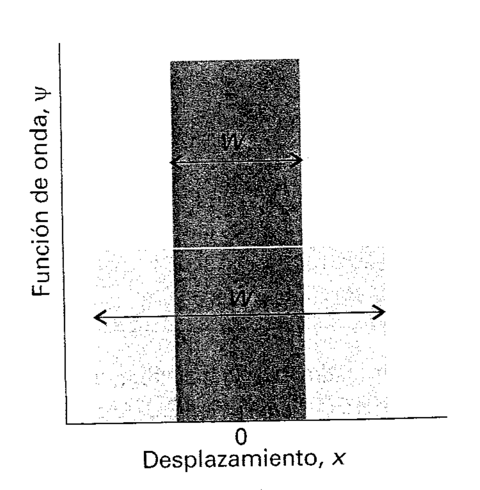
$$S(0, 0)^2 = e^{-(R_e-R_e')^2/2\alpha^2}$$

Este factor es igual a 1 cuando $R_e = R_e'$ y disminuye al separarse las longitudes de enlace de equilibrio (Fig. 17.4).

Comentario Para el Br_2, R_e = 228 pm y hay un estado superior con R_e' = 266 pm. Considerando que el número de ondas vibracional es 250 cm^{-1}, se obtiene $S(0, 0)^2 = 5.1 \times 10^{-10}$, de forma que la intensidad de una transición 0–0 es sólo 5.1×10^{-10} veces el valor que tendría si las curvas de potencial estuvieran situadas directamente una encima de la otra.

Autoevaluación 17.1 Suponer que las funciones de onda vibracionales se pueden aproximar mediante funciones rectangulares de anchura W y W', centradas en las longitudes de enlace de equilibrio (Fig. 17.5). Encontrar los correspondientes factores de Franck-Condon cuando los centros coinciden y $W' < W$.

[$S^2 = W'/W$]



17.5 Funciones de onda modelo utilizadas en la Autoevaluación 17.1.

17.2 Diferentes tipos de transiciones

A menudo la absorción de un fotón se puede atribuir a la excitación de tipos concretos de electrones o de electrones que pertenecen a un pequeño grupo de átomos. Por ejemplo,

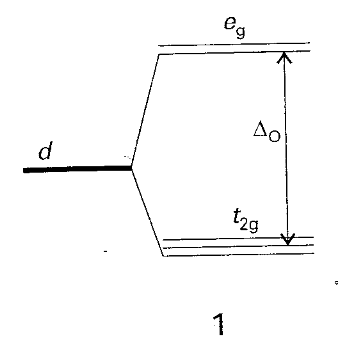
cuando está presente un grupo carbonilo (>C=O), normalmente se observa una absorción cerca de los 290 nm, aunque su posición precisa depende de la naturaleza del resto de la molécula. Los grupos con absorciones ópticas características se llaman **cromóforos** (de la palabra griega que significa "portador de color") y su presencia es, a menudo, la responsable del color de las sustancias (Tabla 17.2).

Tabla 17.2* Características de la absorción de algunos grupos y moléculas

Grupos	$\tilde{\nu}_{max}$/cm^{-1}	λ_{max}/nm	ϵ_{max}/(L mol^{-1} cm^{-1})
C=O ($\pi^* \leftarrow \pi$)	61 000	163	15 000
	57 300	174	5 500
C=O ($\pi^* \leftarrow n$)	37-35 000	270-290	10-20
H_2O ($\pi^* \leftarrow n$)	60 000	167	7 000

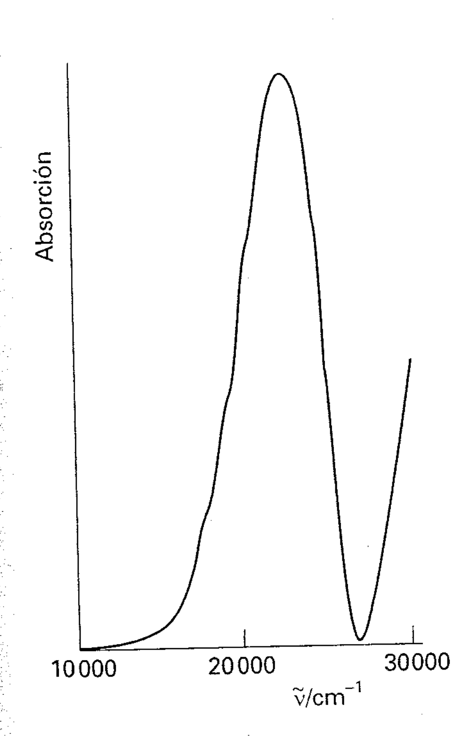
* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos*.

(a) Transiciones d-d



1

En un átomo libre los cinco orbitales *d* de una capa dada son degenerados. En un complejo de metales *d*, donde el entorno inmediato del átomo ya no es esférico, los orbitales *d* no son todos degenerados y los electrones pueden absorber energía produciéndose transiciones entre ellos. En un complejo octaédrico, como el $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$, los cinco orbitales *d* del átomo central se desdoblan en dos conjuntos (1), un conjunto triplemente degenerado identificado como t_{2g} y un conjunto doblemente degenerado identificado como e_g. Los tres orbitales t_{2g} están situados por debajo de los dos orbitales e_g; la diferencia energética se designa por Δ_O y se llama **parámetro de desdoblamiento del campo del ligando** (la O designa una simetría octaédrica). Los orbitales *d* también se dividen en dos conjuntos en los complejos tetraédricos, pero en este caso los orbitales *e* están situados por debajo de los orbitales t_2 y su separación se escribe como Δ_T. Ninguna de las dos separaciones es elevada, por lo que las transiciones entre los dos conjuntos de orbitales se producen normalmente en la región visible del espectro, aunque sean electrónicas. Las transiciones son responsables de la mayoría de los colores tan característicos de los complejos de metales *d*. Por ejemplo, en la Figura 17.6 se representa el espectro del $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ en la región de los 20 000 cm^{-1} (500 nm), que se puede asignar a la promoción de su único electrón *d* desde un orbital t_{2g} hasta un orbital e_g. El número de ondas del máximo de absorción sugiere que para este complejo $\Delta_O \approx 20\,000$ cm^{-1}, que corresponde a una energía del orden de 2.5 eV.



17.6 Espectro electrónico de absorción del $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ en disolución acuosa.

(b) Transiciones vibrónicas

Un problema importante en la interpretación del espectro visible de los complejos octaédricos es que las transiciones *d-d* están prohibidas. La **regla de selección de Laporte** para complejos centrosimétricos (aquellos que tienen centro de inversión) y átomos establece que:

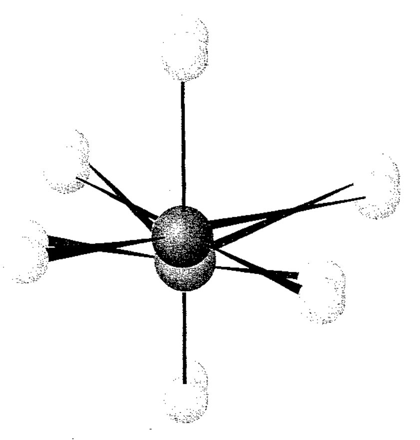
> **Las únicas transiciones permitidas son transiciones que van acompañadas de un cambio de paridad.**

Es decir, las transiciones u → g y g → u están permitidas, pero las transiciones g → g y u → u están prohibidas.

Justificación 17.2

El momento dipolar de la transición en la Ec. 16.19 se anula a menos que el integrando sea invariante bajo todas las operaciones de simetría de la molécula. Por consiguiente, un complejo centrosimétrico debe tener paridad par (g) (en O_h necesita ser A_{1g}, aunque para esta argumentación sólo es importante la simetría g). Las tres componentes del operador momento dipolar se transforman como *x*, *y*, *z* y son todas u. Por lo tanto, para una tran-

sición *d-d* (una transición g $\rightarrow$ g), la paridad global del momento dipolar de la transición es g $\times$ u $\times$ g = u, por lo que deber ser cero. De la misma manera, para una transición u $\rightarrow$ u, la paridad global es u $\times$ u $\times$ u = u, por lo que también debe anularse. Por consiguiente, las transiciones sin un cambio de simetría están prohibidas.



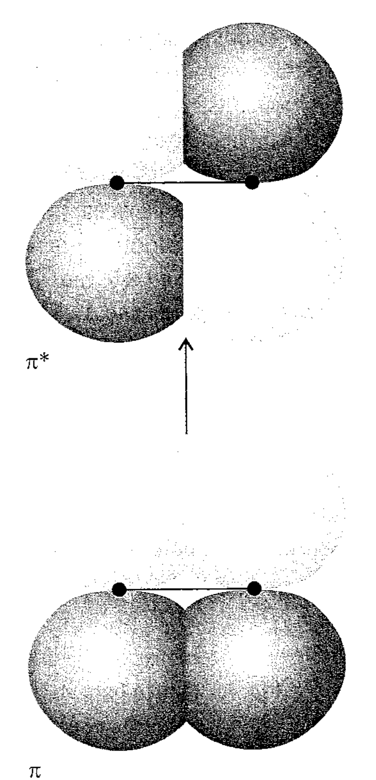
17.7 Una transición *d-d* está prohibida por la paridad porque corresponde a una transición *g-g*. Sin embargo, una vibración de la molécula puede destruir su simetría respecto a la inversión y la clasificación g, u ya no es aplicable. La desaparición del centro de simetría conduce a una transición vibracional permitida.

Una transición prohibida g $\rightarrow$ g puede llegar a ser permitida si se elimina el centro de inversión por una vibración asimétrica, tal como la que se muestra en la Figura 17.7. Si se pierde el centro de simetría, las transiciones *d-d* dejan de estar prohibidas por paridad, por lo que la transición $e_g \leftarrow t_{2g}$ llega a ser débilmente permitida. Una transición cuya intensidad proviene de una vibración asimétrica de la molécula se denomina **transición vibrónica**.

(c) Transiciones de transferencia de carga

Un complejo puede absorber radiación como resultado de la transferencia de un electrón desde los ligandos hacia los orbitales *d* del átomo central, o viceversa. En tales **transiciones de transferencia de carga** el electrón se desplaza a lo largo de una distancia considerable, lo que significa que el momento dipolar de la transición ha de ser elevado y, en consecuencia, la absorción será intensa. Este comportamiento cromóforo se observa en el ion permanganato, MnO_4^- y es el responsable de su intenso color violeta (que surge de una intensa absorción en el intervalo 420-700 nm). En este oxoanión, el electrón migra desde un orbital que está altamente confinado en el átomo de O de los ligandos hacia un orbital que está altamente confinado en el átomo de Mn. Por tanto, es un ejemplo de una **transición de transferencia de carga de ligando a metal** (LMCT). También se puede producir la migración inversa, una **transición de transferencia de carga de metal a ligando** (MLCT). Un ejemplo es la transferencia de un electrón *d* hacia un orbital π antienlazante de un ligando aromático. El estado excitado resultante puede tener una vida media muy elevada si el electrón está muy deslocalizado sobre varios anillos aromáticos, de forma que tales especies pueden participar en reacciones redox inducidas fotoquímicamente.

(d) Transiciones $\pi^* \leftarrow \pi$ y $\pi^* \leftarrow n$



17.8 Un doble enlace C=C actúa como cromóforo. Una de sus transiciones importantes es la $\pi^* \leftarrow \pi$ ilustrada aquí, en la que se promueve un electrón desde un orbital π al correspondiente orbital antienlazante.

2

La absorción por un doble enlace C=C excita un electrón π hacia un orbital π^* antienlazante (Fig. 17.8). Por tanto, la actividad del cromóforo se debe a la transición $\pi^* \leftarrow \pi$ (que normalmente se lee "transición de π a π estrella"). Su energía es del orden de 7 eV para un doble enlace no conjugado, que corresponde a una absorción a 180 nm (en el ultravioleta). Cuando el doble enlace es parte de una cadena conjugada, las energías de los orbitales moleculares son muy próximas y la transición $\pi^* \leftarrow \pi$ se desplaza hacia longitudes de onda más largas; si el sistema conjugado es suficientemente largo pueden llegar a caer en la región del visible.

Un ejemplo importante de una transición $\pi^* \leftarrow \pi$ es el mecanismo fotoquímico de la visión. La retina del ojo contiene "púrpura visual" que es una proteína combinada con 11-*cis*-retinal (**2**). El 11-*cis*-retinal actúa como un cromóforo y es el principal receptor de los fotones que entran en el ojo. Una disolución de 11-*cis*-retinal absorbe cerca de los 380 nm, pero en combinación con la proteína (un enlace que debe implicar la eliminación del carbonilo terminal) el máximo de absorción se desplaza hacia los 500 nm y cae en el azul. Los dobles enlaces conjugados son los responsables de la capacidad de la molécula para absorber en toda la región del visible, pero también juegan otro papel importante. En su estado electrónico excitado, la cadena conjugada se puede isomerizar ya que la mitad de la cadena es capaz de girar alrededor de un enlace C=C excitado y formar 11-*trans*-retinal (**3**). Parece que el primer paso de la visión es la absorción de un fotón seguida de una isomerización: una molécula acciona el impulso nervioso hacia el cerebro cuando se desenrolla.

La transición responsable de la absorción en compuestos carbonílicos se puede relacionar a los pares solitarios de electrones del átomo de O. El concepto de Lewis de un "par solitario" de electrones se representa en la teoría del orbital molecular mediante un par de electrones en un orbital confinado esencialmente en un átomo que no participa de forma apreciable en la for-

3

mación de un enlace. Uno de estos electrones puede ser excitado a un orbital π^* vacío de un grupo carbonilo (Fig. 17.9), dando lugar a una transición $\pi^* \leftarrow n$ (una "transición de n a π estrella"). Las energías típicas de absorción son del orden de 4 eV (290 nm). Debido a que las transiciones $\pi^* \leftarrow n$ en carbonilos están prohibidas por simetría, las absorciones serán débiles.

Destino de los estados electrónicamente excitados

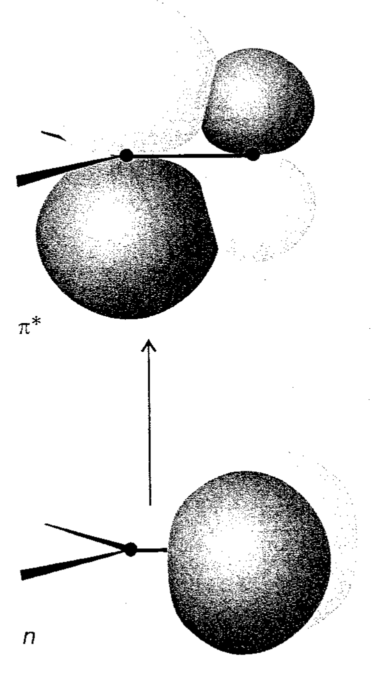
Un **proceso de desactivación radiativa** es un proceso en el que una molécula elimina su energía de excitación en forma de fotón. Un destino más común es la **desactivación no radiativa**, en la que el exceso de energía se transfiere en forma de vibración, rotación y traslación a las moléculas del entorno. Esta degradación térmica convierte la energía de excitación en movimiento térmico de su entorno (es decir, en "calor"). Una molécula excitada, también puede participar en una reacción química, como se discutirá en la Parte 3.

17.3 Fluorescencia y fosforescencia

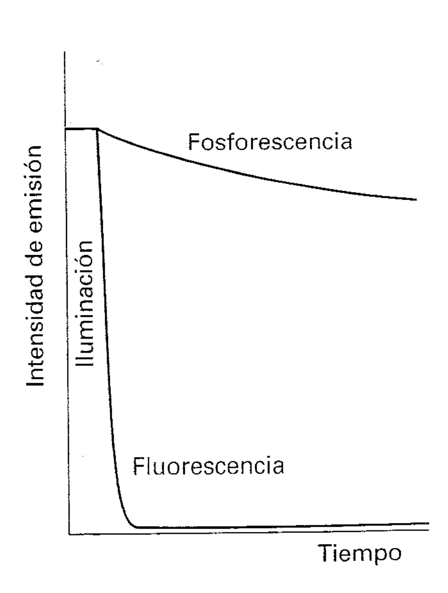
En la **fluorescencia**, la radiación emitida espontáneamente cesa en el momento en que desaparece la radiación de excitación (Fig. 17.10). En la **fosforescencia**, la emisión espontánea puede persistir durante largos períodos (incluso horas, aunque lo normal es que sean segundos o fracciones de segundo). La diferencia sugiere que en la fluorescencia se produce la conversión inmediata de la radiación absorbida en energía reemitida, mientras que en la fosforescencia la energía se almacena en un depósito del que fluye lentamente.

(a) Fluorescencia

La Figura 17.11 muestra la secuencia de etapas de la fluorescencia. La absorción inicial conduce la molécula a un estado electrónico excitado (si se registrara el espectro de absorción se



17.9 Un grupo carbonilo (CO) actúa como cromóforo debido esencialmente a la excitación de un electrón de un par solitario no enlazante del O a un orbital π antienlazante del CO.

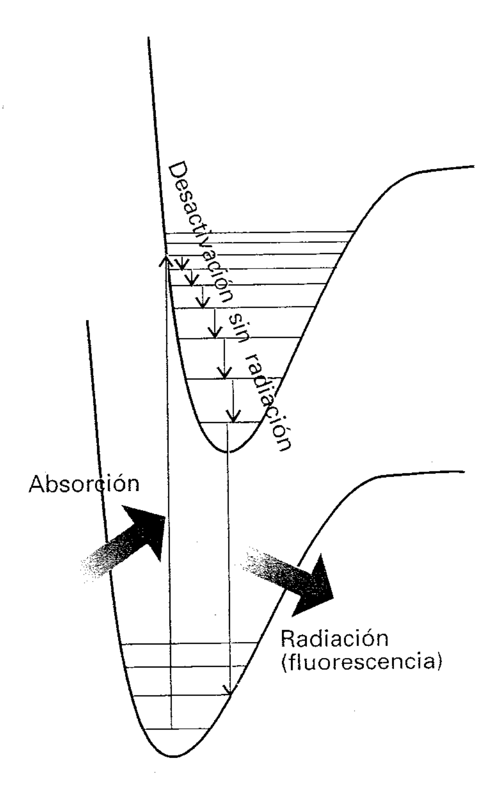


17.10 La diferencia empírica (basada en la observación) entre fluorescencia y fosforescencia es que la primera se extingue inmediatamente después de eliminar la fuente, mientras que la segunda permanece, disminuyendo de forma relativamente lenta su intensidad.

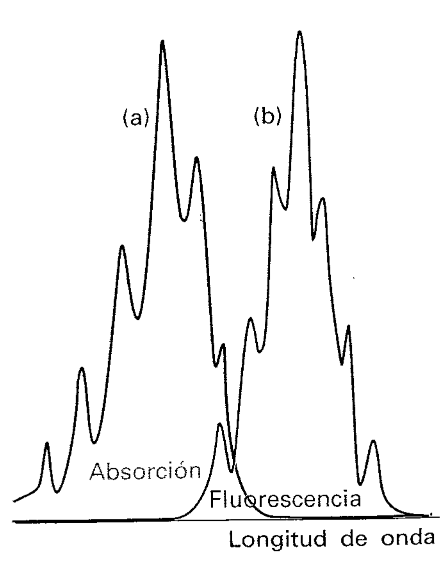
parecería al que se muestra en la Fig. 17.12a). La molécula excitada experimenta colisiones con las moléculas del entorno, por lo que, a medida que pierde energía de forma no radiativa, va descendiendo peldaños en la escalera de niveles vibracionales hasta llegar al nivel vibracional inferior del estado molecular electrónicamente excitado. Sin embargo, ahora es posible que las moléculas del entorno no sean capaces de aceptar la diferencia de energía que se necesita para devolver a la molécula a su estado electrónico más bajo. Por tanto, la molécula podrá sobrevivir el tiempo suficiente como para experimentar una emisión espontánea, emitiendo el exceso de energía restante en forma de radiación. La transición electrónica descendente es vertical (de acuerdo con el principio de Franck-Condon) y el espectro de fluorescencia presenta la estructura vibracional característica del estado electrónico *inferior* (Fig. 17.12b).

Cabe esperar que, si se pueden observar, las transiciones 0-0 de absorción y fluorescente coincidan. El espectro de absorción surge de las transiciones 0-0, 1-0, 2-0, etc. y los picos aparecen a números de ondas progresivamente mayores con intensidades sujetas al principio de Franck-Condon. El espectro de fluorescencia surge de las transiciones *descendentes* 0-0, 0-1, 0-2, etc. y, por consiguiente, los picos aparecen con números de ondas decrecientes. La absorción 0-0 y el pico de fluorescencia no siempre coinciden exactamente, debido a que el disolvente interacciona de forma diferente con los estados fundamental y excitado del soluto (por ejemplo, el patrón del enlace de hidrógeno puede variar). Debido a que las moléculas de disolvente no tienen tiempo de reagruparse durante la transición, la absorción se produce en un entorno característico del estado fundamental solvatado; sin embargo, la fluorescencia se produce en un entorno característico del estado excitado solvatado (Fig. 17.13).

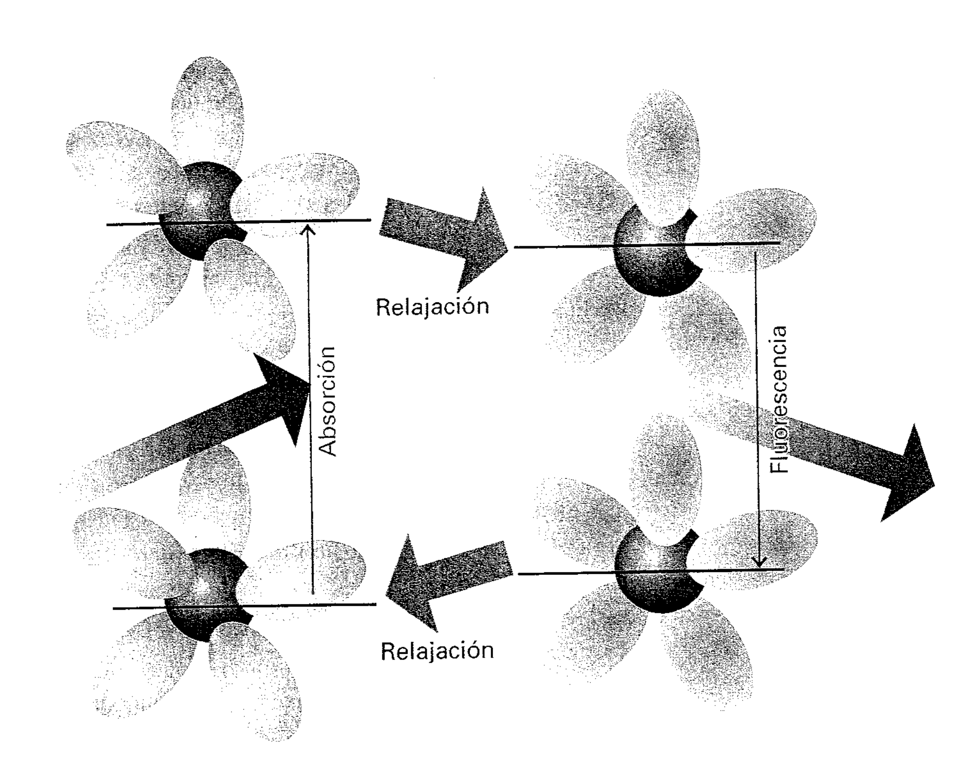
La fluorescencia se da a frecuencias más bajas que la radiación incidente debido a que la transición de emisión tiene lugar después de haberse disipado cierta energía vibracional en el



17.11 Secuencia de etapas que conducen a la fluorescencia. Después de la absorción inicial, el estado vibracional superior sufre una desactivación no radiativa proporcionando energía al medio. La transición radiativa tiene lugar desde el estado vibracional fundamental del estado electrónico superior.



17.12 Un espectro de absorción (a) muestra la estructura vibracional característica del estado superior. Un espectro de fluorescencia (b) muestra la estructura característica del estado inferior; está desplazado a frecuencias inferiores (aunque las transiciones 0-0 coinciden) y parece la imagen especular del de absorción.



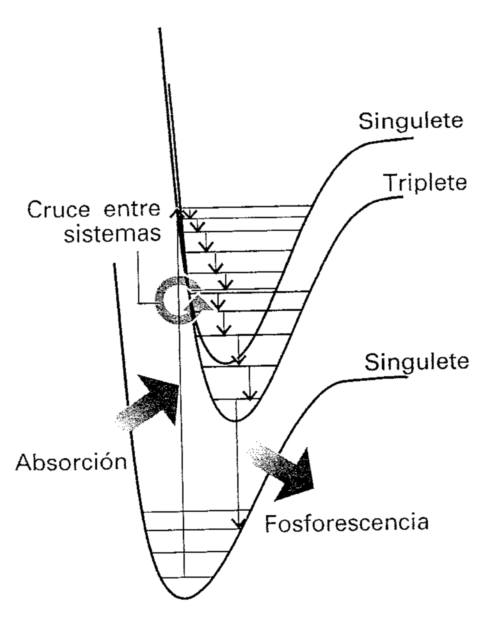
17.13 El disolvente puede desplazar el espectro de fluorescencia con respecto al de absorción. A la izquierda vemos que la absorción tiene lugar con el disolvente (las elipses) en una disposición característica del estado electrónico fundamental de la molécula (la esfera). Sin embargo, antes de que se produzca la fluorescencia, las moléculas de disolvente se relajan a una nueva ordenación que se mantiene durante la transición radiativa siguiente.

medio. Los naranjas y verdes intensos de los colorantes fluorescentes son una manifestación cotidiana de este efecto: absorben en el ultravioleta o el azul y emiten fluorescencia en el visible. El mecanismo sugiere también que la intensidad de la fluorescencia debería depender de la capacidad que presenten las moléculas de disolvente de aceptar cuantos electrónicos y vibracionales. De hecho, se ha observado que, en algunos casos, un disolvente compuesto por moléculas con niveles vibracionales ampliamente espaciados (como el agua) puede aceptar cuantos elevados de energía electrónica, extinguiendo o "apagando" la fluorescencia.

(b) Fosforescencia

La Figura 17.14 muestra la secuencia de etapas que conducen a la fosforescencia de una molécula con un estado fundamental singulete. Las primeras etapas son las mismas que las de la fluorescencia, pero la presencia de estados excitados triplete juega un papel decisivo.[1] Los estados excitados singulete y triplete comparten una geometría común en el punto donde sus curvas de energía potencial se cruzan. Por consiguiente, si existe un mecanismo para desaparear dos spines electrónicos (dando lugar a la conversión de ↑↓ a ↑↑), la molécula podrá realizar un **cruce entre sistemas** convirtiéndose en un estado triplete. Vimos en el estudio de los espectros atómicos (Sección 13.9d) que las transiciones singulete-triplete se pueden producir en presencia de acoplamiento spin-órbita y lo mismo sucede en las moléculas. Podemos esperar que el cruce entre sistemas sea importante cuando una molécula contenga un átomo moderadamente pesado (tal como el S), debido a que el acoplamiento spin-órbita es elevado.

Si una molécula excitada pasa a un estado triplete, continuará cediendo energía al medio e irá descendiendo por la escalera vibracional del triplete, quedando atrapada en el nivel energético más bajo, ya que el estado triplete posee una energía inferior al correspondiente singulete (recuérdese la regla de Hund, Sección 13.7). El disolvente no puede absorber el cuanto tan elevado de energía de excitación electrónica y la molécula no puede irradiar su energía debido a que el retorno al estado fundamental está prohibido por spin. Sin embargo, la transición radiativa no está totalmente prohibida debido a que el acoplamiento spin-órbita, responsable del cruce entre sistemas, rompe también la regla de selec-



17.14 Secuencia de etapas que conducen a la fosforescencia. La etapa importante es el cruce entre sistemas, en el que se produce el paso de un estado singulete a un estado triplete debido al acoplamiento spin-órbita. El estado triplete actúa como una reserva que irradia lentamente, ya que la vuelta al estado fundamental está prohibida por el spin.

1 Introdujimos los estados triplete en la Sección 13.7: son estados en que los electrones tienen spines paralelos.

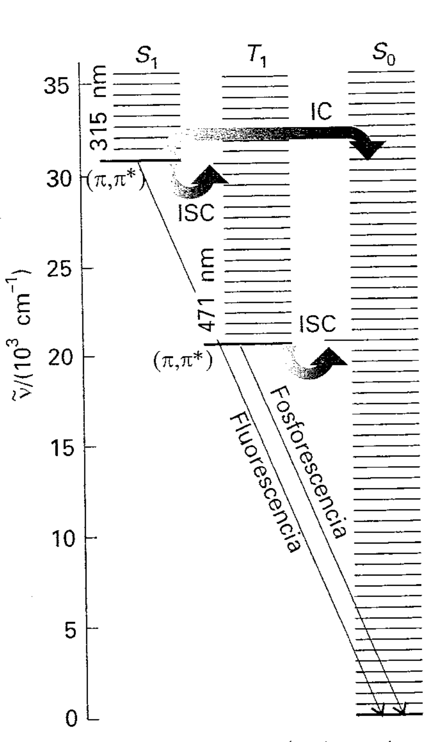
ción. Por tanto, las moléculas son capaces de emitir débilmente y la emisión puede continuar durante mucho tiempo después de haberse formado el estado excitado original.

El mecanismo justifica la afirmación de que la energía de excitación parece estar encerrada en un depósito que pierde lentamente. También sugiere (como se confirma experimentalmente) que la fosforescencia debería ser más intensa en muestras sólidas: la transferencia de energía es menos eficiente y, como el estado excitado singulete pasa lentamente por el punto de intersección, tiene tiempo de producirse el cruce entre sistemas. El mecanismo sugiere también que la eficiencia de la fosforescencia debería depender de la presencia de un átomo moderadamente pesado (con un acoplamiento spin-órbita fuerte), tal como se ha observado. La confirmación del mecanismo la proporciona la observación experimental (usando técnicas de resonancia descritas en el Capítulo 18) de que la muestra es paramagnética mientras está poblado el estado que actúa de depósito, con los spines electrónicos desapareados.

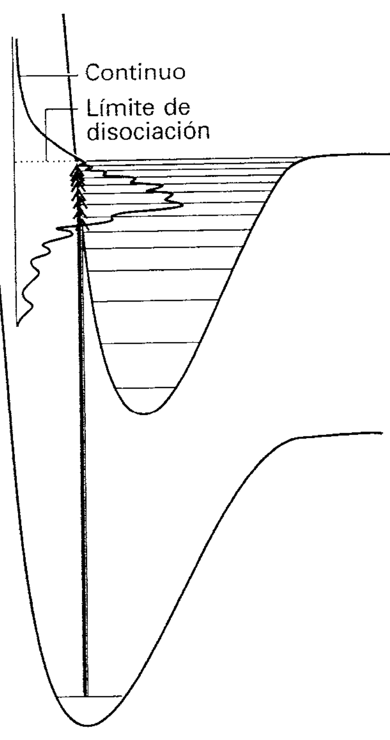
Los diferentes tipos de transiciones radiativas y no radiativas que se pueden producir en las moléculas se representan a menudo de forma esquemática en un **diagrama de Jablonski**, del tipo mostrado en la Figura 17.15.

17.4 Disociación y predisociación

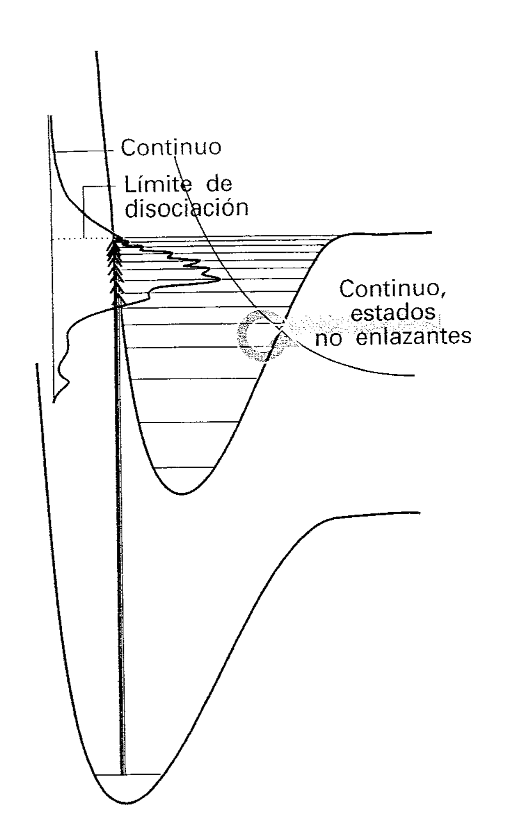
Otro de los destinos posibles de una molécula excitada electrónicamente es la **disociación**, en la que tiene lugar la rotura de los enlaces (Fig. 17.16). El inicio de la disociación se pue-



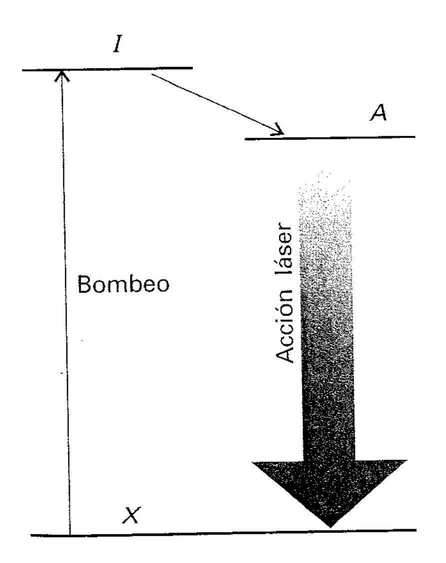
17.15 Un diagrama de Jablonski (aquí, para el naftaleno) es una representación simplificada de las posiciones relativas de los niveles de energía electrónica de una molécula. Los niveles vibracionales de los estados de un estado electrónico determinado están unos debajo de otros, aunque la posición relativa horizontal de las columnas no guarda relación con las separaciones nucleares en los estados. Los estados fundamentales de vibración de cada estado electrónico están colocados verticalmente de forma correcta, pero los restantes estados vibracionales sólo se muestran esquemáticamente. (IC: conversión interna; ISC: cruce entre sistemas.)



17.16 Cuando la absorción lleva a estados no enlazantes del estado electrónico superior, la molécula se disocia y la absorción es un continuo. Por debajo del límite de disociación el espectro electrónico muestra una estructura vibracional normal.



17.17 Cuando un estado disociativo se cruza con un estado enlazante, como en la parte superior de la figura, las moléculas excitadas a niveles cercanos al cruce se pueden disociar. Este proceso se denomina predisociación y se detecta en el espectro como una pérdida de la estructura vibracional, que reaparece a frecuencias más elevadas.



17.18 Transiciones implicadas en un láser de tres niveles. El bombeo incrementa la población del estado intermedio, I, el cual, a su vez, incrementa la del estado láser A. La transición láser es la emisión estimulada $A \rightarrow X$.

de detectar en un espectro de absorción ya que la estructura vibracional se interrumpe a una cierta energía. Por encima de este **límite de disociación**, la absorción se produce en una banda continua debido a que el estado final es un movimiento de traslación no cuantizado de los fragmentos. La localización del límite de disociación es una forma útil de determinar la energía de disociación del enlace.

En algunos casos, la estructura vibracional desaparece pero reaparece a energías fotónicas más elevadas. Esta **predisociación** se puede interpretar en base a las curvas de energía potencial molecular que se muestran en la Figura 17.17. Cuando se excita una molécula a un nivel vibracional, sus electrones pueden sufrir una reorganización cuyo resultado es una conversión no radiativa a otro estado de la misma multiplicidad, conocida como **conversión interna**. Una conversión interna se produce con mayor rapidez en el punto de cruce de las dos curvas de energía potencial molecular, debido a que en este punto los dos estados tienen la misma geometría. El estado producto de la conversión de la molécula puede ser disociativo, por lo que los estados cerca de la intersección tienen una vida media finita y sus energías no están definidas con precisión. El resultado es que el espectro de absorción es borroso en las cercanías de la intersección. Cuando el fotón incidente aporta la energía suficiente para excitar la molécula a un nivel vibracional superior a la intersección, no se produce la conversión interna (los núcleos tienen poca probabilidad de tener la misma geometría). En consecuencia, los niveles recuperan su carácter vibracional definido, con sus correspondientes energías bien definidas y reaparece la estructura de líneas a frecuencias superiores a las de la región borrosa.

Láseres

Los láseres han transformado tanto la química como el mundo cotidiano. En esta sección, veremos algunos de los principios de su funcionamiento y estudiaremos sus aplicaciones en química. Los láseres están situados muy cerca de la frontera entra la física y la química ya que su funcionamiento depende de características de la óptica y, en algunos casos, de procesos de estado sólido. Nos centraremos en los aspectos más químicos de su funcionamiento, en particular en los materiales con los que están construidos y en los procesos que tienen lugar en su interior.

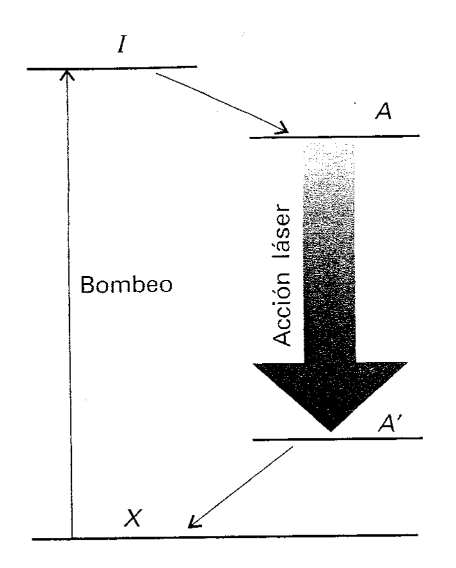
17.5 Principios generales de la acción láser

La palabra láser es un acrónimo formado por "*light amplification by stimulated emission of radiation*" (amplificación de luz por emisión estimulada de la radiación). En la emisión estimulada, se estimula un estado excitado para que emita un fotón mediante radiación de la misma frecuencia; cuantos más fotones existan, más elevada será la probabilidad de emisión. La característica esencial de la acción láser es la retroalimentación positiva: cuantos más fotones existan de la frecuencia apropiada, más se estimulará la formación de fotones de esta frecuencia.

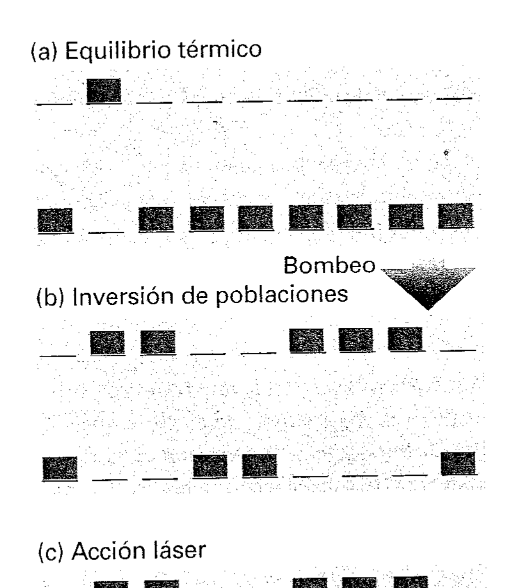
(a) Inversión de poblaciones

La acción láser necesita la existencia de un **estado excitado metaestable**, un estado excitado con una vida media suficientemente larga capaz de participar en la emisión estimulada. Otro requisito para que se produzca una emisión neta de radiación es que el estado metaestable esté más poblado que en el estado inferior en el que termina la transición. Puesto que en el equilibrio térmico se cumple todo lo contrario, será necesario conseguir una **inversión de poblaciones** de forma que existan más moléculas en el estado superior que en el inferior.

En la Figura 17.18 se muestra una forma de alcanzar la inversión de poblaciones. La molécula es excitada hasta un estado intermedio, I, que a su vez cede parte de su energía de forma no radiativa y pasa a un estado inferior A; la transición láser es el retorno desde A hasta el estado fundamental X. Puesto que en total están implicados tres niveles de energía, esta disposición conduce al llamado **láser de tres niveles**. En la práctica, I está formado por muchos estados que se pueden transformar en el superior de los dos estados láser, A. La transición $I \leftarrow X$ se es-



17.19 Transiciones implicadas en un láser de cuatro niveles. Dado que la transición láser finaliza en un estado excitado (A'), la inversión de poblaciones entre A y A' es mucho más fácil de conseguir.



17.20 Representación esquemática de las etapas que conducen a la acción láser. (a) La población de Boltzmann de los estados, con más átomos en el estado fundamental. (b) Cuando el estado inicial absorbe, las poblaciones se invierten (los átomos son bombeados al estado excitado). (c) Se produce una radiación en cascada, ya que un fotón emitido estimula la emisión de otro átomo y así sucesivamente. La radiación es coherente (ondas en fase).

timula mediante un destello intenso de luz en el proceso que se denomina **bombeo**. A menudo, el bombeo se consigue con una descarga eléctrica a través de xenón o con la luz de otro láser. La conversión de I en A será rápida y las transiciones láser de A a X serán relativamente lentas.

La desventaja de esta disposición en tres niveles es que es difícil alcanzar la inversión de poblaciones, debido a que hay que transferir demasiadas moléculas del estado fundamental al estado excitado mediante la acción del bombeo. La disposición adoptada en un **láser de cuatro niveles** simplifica este proceso, ya que la transición láser finaliza en un estado A' distinto al estado fundamental (Fig. 17.19). Puesto que inicialmente A' no está poblado, cualquier población de A implica, de facto, una inversión de poblaciones por lo que cabe esperar acción láser si A es suficientemente metaestable. Además, esta inversión de poblaciones se puede mantener si las transiciones $A' \rightarrow X$ son rápidas, ya que estas transiciones disminuirán la población de A' producida por la transición láser, manteniendo el estado A' relativamente vacío.

(b) La cavidad y otras características

El medio del láser se confina en una cavidad en la que se asegura que sólo se generarán de forma abundante fotones con una frecuencia, dirección de trayectoria y polarización determinadas. En esencia, la cavidad es una región entre dos espejos, que reflejan la luz de uno a otro. Esta disposición se puede contemplar como una versión de una partícula en una caja, aunque ahora la partícula es un fotón. Como en el tratamiento de la partícula en una caja (Sección 12.1), las únicas longitudes de onda que se mantendrán son las que cumplen

$$n \times \tfrac{1}{2}\lambda = L \qquad (4)$$

siendo n un entero y L la longitud de la cavidad. Es decir, únicamente se ajustan a la cavidad un número entero de semilongitudes de onda; las restantes ondas sufren interferencias destructivas consigo mismas. Además, no todas las longitudes de onda que se ajustan a la cavidad son amplificadas por el medio del láser (la mayoría caen fuera del intervalo de frecuencias de las transiciones láser), de manera que sólo unas cuantas contribuyen a la radiación láser. Estas longitudes de onda son los **modos resonantes** del láser.

Los fotones con la longitud de onda correcta para los modos resonantes de la cavidad y las frecuencias correctas para estimular la transición láser son ampliamente amplificados. Un fotón puede ser generado espontáneamente, viajar a través del medio y estimular la emisión espontánea de otro fotón, que a su vez estimula más (Fig. 17.20). La cascada de energía se construye rápidamente y muy pronto la cavidad es un depósito intenso de radiación en los modos resonantes que puede soportar. Parte de esta radiación puede ser retirada si uno de los espejos es semirreflectante.

Los modos resonantes de la cavidad tienen varias características naturales que, hasta cierto punto, se pueden controlar. Únicamente los fotones que se desplacen paralelamente al eje de la cavidad realizarán más de un par de reflexiones y podrán ser amplificados, mientras que los restantes simplemente desaparecerán en los alrededores. Por consiguiente, la luz láser generalmente forma un haz con muy poca divergencia. También se puede polarizar, con su vector eléctrico en un plano particular (o en algún otro estado de polarización), incluyendo un filtro de polarización en la cavidad o utilizando transiciones polarizadas en un medio sólido.

La radiación láser es **coherente** en el sentido de que las ondas electromagnéticas están todas en fase. En la **coherencia espacial** las ondas están en fase en la sección eficaz del haz emergente de la cavidad. En la **coherencia temporal** las ondas permanecen en fase a lo largo del haz. Este último tipo de coherencia se expresa normalmente en función de la **longitud de coherencia**, l_C, que está relacionada con el intervalo de longitudes de onda, $\Delta\lambda$, presente en el haz:

$$l_C = \frac{\lambda^2}{2\Delta\lambda} \qquad (5)$$

Si el haz fuese perfectamente monocromático, con una única longitud de onda, $\Delta\lambda$ sería cero y las ondas permanecerían en fase a lo largo de una distancia infinita. Si existen muchas

longitudes de onda, las ondas están en fase a distancias cortas y la longitud de coherencia es pequeña. Una bombilla típica da luz con una longitud de coherencia del orden de 400 nm; un láser He-Ne con $\Delta\lambda \approx 2$ pm tiene una longitud de coherencia del orden de 10 cm.

(c) Conmutación Q

Un láser puede generar radiación durante el tiempo que mantenga la inversión de poblaciones. Un láser puede operar de forma continua cuando el calor se disipa con facilidad, de forma que la población del nivel superior se puede reponer mediante bombeo. Factores prácticos condicionan la posibilidad de un bombeo continuo, como ya veremos cuando analicemos algunos casos particulares. Cuando el sobrecalentamiento es problemático, el láser puede operar sólo en pulsos, tal vez de un microsegundo o un milisegundo de duración, para que el medio tenga la posibilidad de enfriarse o el estado inferior de eliminar su población. Sin embargo, algunas veces es deseable disponer de pulsos de radiación en lugar de una emisión continua, para tener una gran potencia concentrada en un pulso breve. Una forma de conseguir pulsos es mediante la **conmutación Q**, modificando las características de resonancia de la cavidad láser.[2]

Ejemplo 17.2 Relación entre la potencia y la energía de un láser

Un láser estimado en 0.10 J puede generar radiación en pulsos de 3.0 ns. ¿Cuál es la potencia media generada por pulso?

Método La potencia generada, P, es la energía suministrada en un intervalo de tiempo dividido por la duración del intervalo y está expresada en watts ($1\ \mathrm{W} = 1\ \mathrm{J\ s^{-1}}$). Así, para calcular la potencia, hay que dividir la salida de energía por el tiempo durante el que se ha generado el pulso.

Respuesta A partir de los datos,

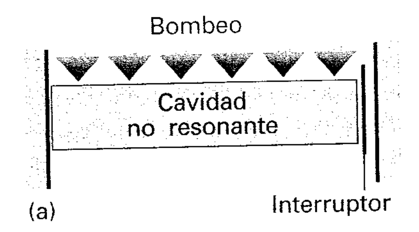
$$P = \frac{0.10\ \mathrm{J}}{3.0 \times 10^{-9}\ \mathrm{s}} = 3.3 \times 10^{7}\ \mathrm{J\ s^{-1}}$$

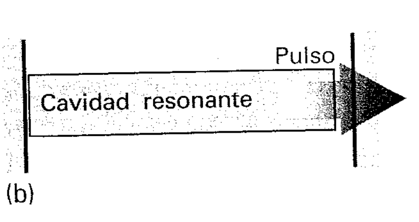
Esto es, los pulsos suministran 33 MW de potencia.

Comentario La respuesta da la potencia media; el pico de potencia será más elevado si el pulso no es rectangular.

Autoevaluación 17.2 Calcular la potencia media de un láser que puede generar un pulso de 2.0 J en 1.0 ns.

[2.0 GW]





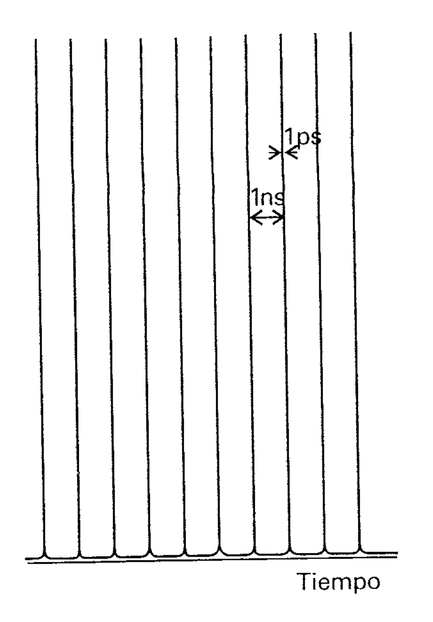
17.21 Principio de la conmutación Q. El estado excitado se va poblando mientras la cavidad es no resonante. Cuando se reestablecen bruscamente las características resonantes la emisión estimulada aparece como un pulso gigante.

El objetivo de la conmutación Q es alcanzar inversiones de poblaciones en ausencia de cavidad resonante y así, al introducir el medio con inversión de poblaciones en la cavidad, obtener un pulso súbito de radiación. La conmutación se puede conseguir mejorando súbitamente las características de resonancia de la cavidad que previamente habían sido deterioradas de alguna manera durante la actividad del pulso de bombeo (Fig. 17.21). Una técnica se basa en la utilización de un **colorante saturable**, un colorante que pierde su capacidad de absorción cuando la mayoría de sus moléculas han sido excitadas por radiación intensa. En este momento, súbitamente se vuelve transparente y la cavidad se hace resonante. En la práctica, la conmutación Q puede generar pulsos del orden de 10 ns de duración.

(d) Fijación de modos

La técnica de **fijación de modos** (*mode locking*) puede producir pulsos de una duración de picosegundos o inferiores. Un láser irradia en un número de frecuencias diferentes, depen-

2 El nombre proviene del "factor Q" utilizado como una medida de calidad de la cavidad de resonancia en ingeniería de microondas.



17.22 La salida de un láser con fijación de modos está formada por un tren de pulsos de muy corta duración separados por un intervalo igual al tiempo necesario para que la luz recorra la cavidad.

diendo de los detalles concretos de las características de resonancia de la cavidad, particularmente del número de semilongitudes de onda de la radiación que puede quedar retenida entre los dos espejos (los modos de la cavidad). La frecuencia de los modos difiere en múltiplos de $c/2L$ (como se puede deducir de la Ec. 4 introduciendo $\nu = c/\lambda$). Normalmente, el desfase entre estos modos es aleatorio, aunque es posible fijar conjuntamente todas las fases. En estas condiciones se producen interferencias que dan lugar a unos pulsos nítidos y la energía del láser se obtiene en ráfagas de picosegundos (Fig. 17.22). La nitidez de los picos depende de la gama de modos superpuestos de forma que, cuanto más amplia sea la gama, más estrechos serán los pulsos. En un láser con una longitud de cavidad de 30 cm, los picos estarán separados 2 ns. Si contribuyen 1000 modos, la anchura de los pulsos será de 4 ps.

Justificación 17.3

La expresión general para una onda (compleja) de amplitud $\mathcal{E}_0$ y frecuencia ω es $\mathcal{E}_0 e^{i\omega t}$. Por tanto, las ondas que puede soportar la cavidad de longitud L tienen la forma

$$\mathcal{E}_n(t) = \mathcal{E}_0 e^{2\pi i(\nu + nc/2L)t}$$

donde ν es la frecuencia más pequeña. Una onda formada por superposición de N modos con $n = 0, 1, \cdots, N-1$, tiene la forma

$$\mathcal{E}(t) = \sum_n \mathcal{E}_n(t) = \mathcal{E}_0 e^{2\pi i\nu t} \sum_{n=0}^{N-1} e^{i\pi nct/L}$$

La suma es una progresión geométrica:

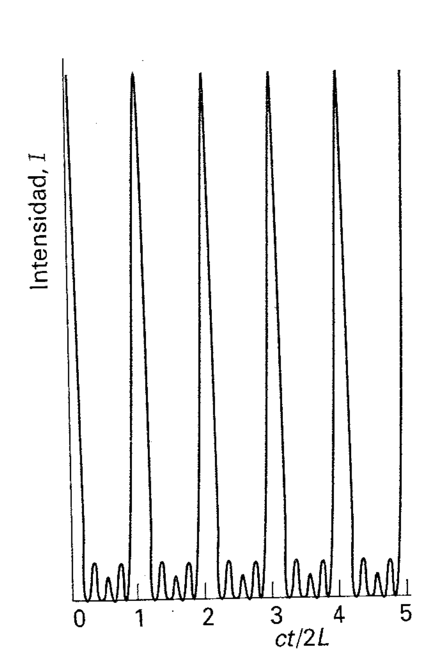
$$\sum_{n=0}^{N-1} e^{i\pi nct/L} = 1 + e^{i\pi ct/L} + e^{2i\pi ct/L} + \cdots$$

$$= \frac{\text{sen}\,(N\pi ct/2L)}{\text{sen}\,(\pi ct/2L)} \times e^{(N-1)i\pi ct/2L}$$

La intensidad, I, de la radiación es proporcional al cuadrado del módulo de la amplitud total, por lo que

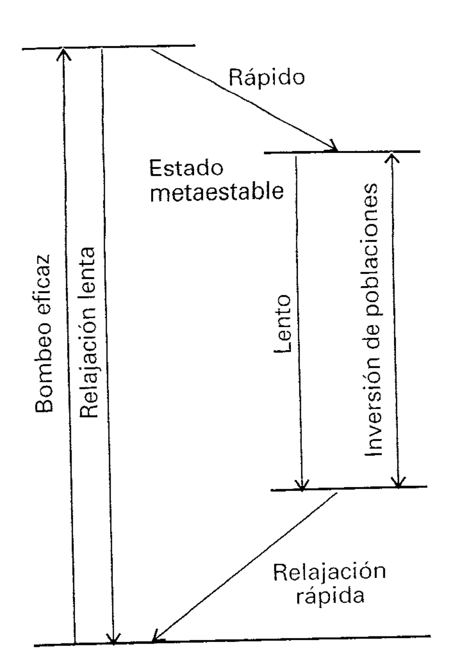
$$I \propto \mathcal{E}^* \mathcal{E} = \mathcal{E}_0^2 \frac{\text{sen}^2\,(N\pi ct/2L)}{\text{sen}^2\,(\pi ct/2L)}$$

Esta función se ha representado en la Figura 17.23. Vemos que está formada por una serie de picos con máximos separados por $t = 2L/c$, tiempo de paso del desplazamiento de ida y vuelta de la luz en la cavidad, y que el pico se hace más agudo a medida que N aumenta.



17.23 Función deducida en la *Justificación 17.3* que muestra de forma más detallada la estructura de los pulsos generados por un láser con fijación de modos.

La fijación de modos se alcanza variando el factor Q de la cavidad periódicamente con una frecuencia $c/2L$. Se puede imaginar la modulación como la apertura de un obturador en sincronía con el tiempo de desplazamiento de los fotones en la cavidad, para conseguir que sólo se amplifiquen los fotones que realizan el recorrido en este tiempo. La modulación se puede alcanzar situando un prisma en la cavidad conectado a un transductor controlado por una fuente de radiofrecuencia a la frecuencia $c/2L$ El transductor provoca vibraciones estacionarias en el prisma y modula las pérdidas que introduce en la cavidad. La fijación de modos se puede llevar a cabo también pasivamente incluyendo un colorante saturable. Este procedimiento utiliza del hecho de que la **ganancia**, el aumento en la intensidad de un componente, es muy sensible a la amplificación y que, cuando la intensidad empieza a crecer a una frecuencia particular, en muy poco tiempo ésta llega a ser la frecuencia predominante. Si se introduce un colorante saturable en la cavidad se puede producir una fluctuación espontánea de la intensidad –un pulso de fotones– cuando el colorante se vuelve transparente y el pulso puede pasar a través de la cavidad hasta el extremo opuesto, amplificándose durante el recorrido. El colorante se cierra inmediatamente (si ha sido bien escogido), pero se vuelve a abrir cuando el pulso intenso retorna desde el espejo del final y lo satura. De esta forma, este pulso particular de fotones puede crecer hasta una intensidad considerable ya que es el único que estimula la emisión en la cavidad.



17.24 Resumen de las condiciones necesarias para una acción láser eficaz.

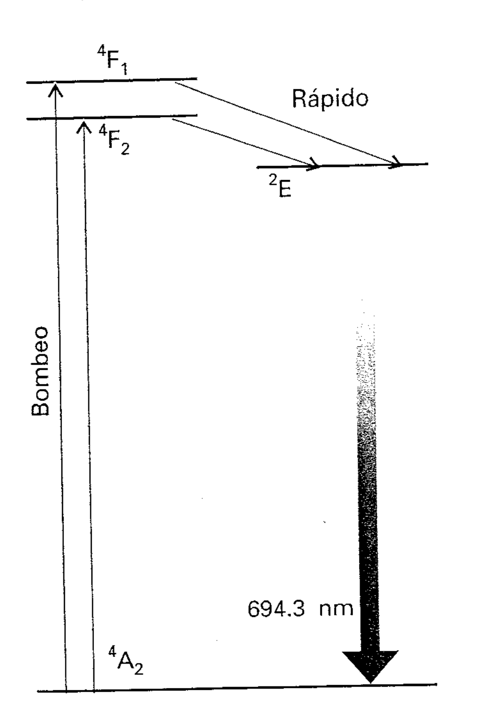
17.6 Láseres prácticos

En la Figura 17.24 se resumen los requisitos necesarios para que un láser sea eficaz. En la práctica, los requisitos los satisfacen sistemas muy diversos, algunos de los cuales se recogen en está sección. Para completar, se incluyen algunos láseres que operan usando otras transiciones no electrónicas.

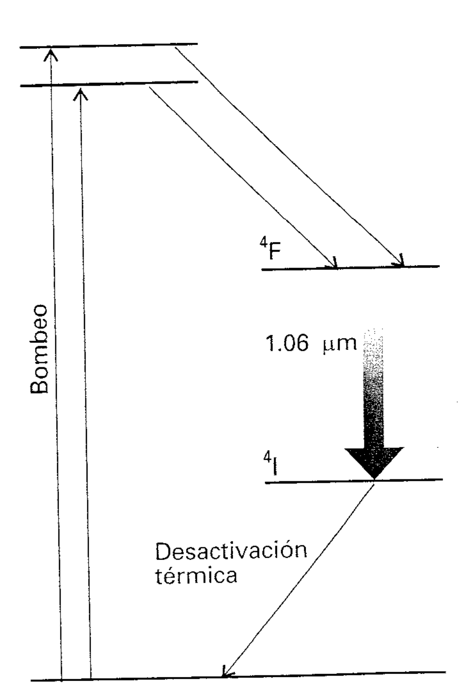
(a) Láseres de estado sólido

En un **láser de estado sólido** el medio activo está formado por un único cristal o un vidrio. El primer láser que funcionó, el láser de rubí construido por Theodore Maiman en 1960, es un ejemplo (Fig. 17.25). El rubí es Al_2O_3 que contiene una pequeña proporción de iones Cr^{3+}.[3] El rubí es un sistema de tres niveles cuyo estado fundamental, que también es el nivel inferior de la transición láser, es un $^4A_2$, con tres spines desapareados en cada ion Cr^{3+}. La inversión de poblaciones se obtiene mediante el bombeo de la mayoría de los iones Cr^{3+} hasta un estado excitado, conseguido por medio de un destello intenso de otra fuente, seguido de una transición no radiativa a otro estado excitado. El bombeo de destello ha de ser monocromático debido a que el nivel superior está formado por diversos estados que abarcan una banda de frecuencias. La transición desde el estado excitado inferior hasta el estado fundamental ($^2E \rightarrow {}^4A_2$) es la transición láser y da lugar a una radiación roja de 694 nm. Es muy difícil mantener indefinidamente la inversión de poblaciones y, en la práctica, el láser de rubí emite pulsos. Los pulsos típicos de un láser de rubí con conmutación Q pueden ser pulsos de 2 J que persisten durante 10 ns, que corresponden a una potencia media de 0.2 GW.

El **láser de neodimio** es un ejemplo de láser de cuatro niveles (Fig. 17.26). Uno de los tipos está formado por un granate de itrio-alumino que contiene una concentración baja de iones Nd^{3+} (YAG, concretamente, $Y_3Al_5O_{12}$), conocido por ello como láser Nd-YAG. Un medio más



17.25 Transiciones implicadas en un láser de rubí. El medio del láser, el rubí, está formado por Al_2O_3 contaminado con iones Cr^{3+}.



17.26 Transiciones implicadas en un láser de neodimio. La acción láser tiene lugar entre dos estados excitados, siendo más fácil conseguir la inversión de poblaciones que en un láser de rubí.

3 El verde normal del Cr^{3+} se modifica a rojo por la distorsión que sufre el campo cristalino local al reemplazar un ion Al^{3+} por un ion Cr^{3+} ligeramente más grande.

barato es el vidrio pero, como el vidrio es un conductor térmico peor que el YAG, el láser deberá ser pulsante. Un láser de neodimio opera en una serie de longitudes de onda en el infrarrojo, siendo la banda a 1064 nm la más común. La transición a 1064 nm es muy eficaz y el láser es capaz de suministrar una potencia sustancial. La potencia del láser es suficientemente grande para que la duplicación de frecuencia se pueda utilizar de manera eficiente. La **duplicación de frecuencia** es una técnica en la que el haz láser se convierte en radiación del doble (en general de un múltiplo) de su frecuencia inicial al pasar por un material transparente conveniente. Un láser de Nd-YAG de frecuencia duplicada produce luz verde a 532 nm.

Ejemplo 17.3 Justificación de fenómenos multifotónicos

Mostrar que si una sustancia responde de forma no lineal a la radiación incidente de frecuencia ω, puede actuar como una fuente de radiación del doble de la frecuencia incidente.

Método La radiación de una frecuencia particular surge de la oscilación de un dipolo eléctrico a esta frecuencia. Por lo tanto, expresar el momento dipolar eléctrico inducido del sistema en función de potencias del campo eléctrico aplicado y escribir las potencias de los términos armónicos (coseno) como sumas de diferencias de términos coseno. Examinar la suma para ver si aparece cos $2\omega t$.

Respuesta El campo eléctrico incidente $\mathcal{E}$ induce un dipolo eléctrico de magnitud μ y, aceptando una respuesta no lineal, podemos escribir

$$\mu = \alpha\mathcal{E} + \beta\mathcal{E}^2 + \cdots$$

Los términos no lineales se pueden expandir de la siguiente forma suponiendo que el campo eléctrico incidente es $\mathcal{E}_0 \cos \omega t$:

$$\beta\mathcal{E}^2 = \beta\mathcal{E}_0^2 \cos^2 \omega t = \tfrac{1}{2}\beta\mathcal{E}_0^2 (1 + \cos 2\omega t)$$

Por consiguiente, los términos no lineales contribuyen con un dipolo eléctrico inducido que oscila a la frecuencia 2ω y que puede actuar como fuente de radiación a esta frecuencia.

Autoevaluación 17.3 Demostrar que, si una sustancia responde de forma no lineal a dos fuentes de radiación, una de frecuencia ω_1 y la otra de frecuencia ω_2, puede dar lugar a radiación de la suma y diferencia de las dos frecuencias anteriores.

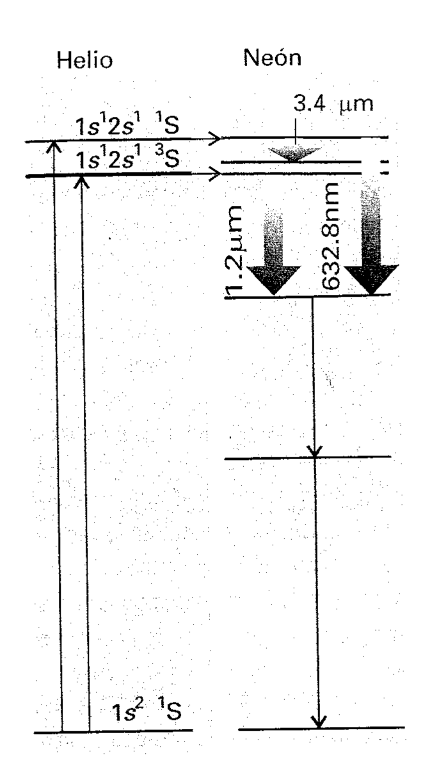
$[\beta\mathcal{E}^2 \propto \cos(\omega_1 + \omega_2)t + \cos(\omega_1 - \omega_2)t]$

(b) Láseres de gas

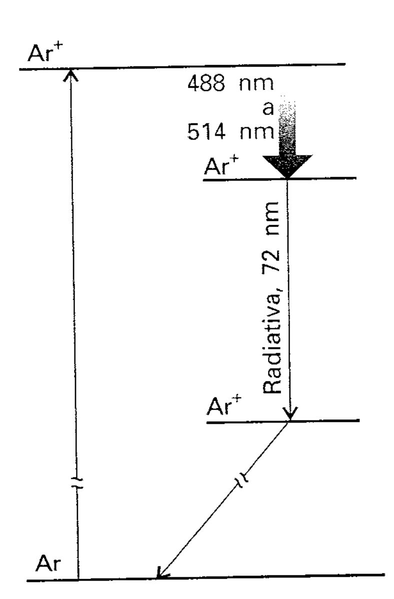
Los láseres de gas se pueden utilizar para generar potencias elevadas ya que se pueden enfriar haciendo circular un flujo rápido de gas a través de la cavidad. El bombeo se consigue normalmente utilizando un gas distinto del gas responsable de la emisión láser.

En el **láser de helio-neón**, el medio activo es una mezcla de helio y neón en una relación molar cercana a 5:1 (Fig. 17.27). La etapa inicial es la excitación de un átomo de He a su configuración metaestable $1s^12s^1$ utilizando una descarga eléctrica (las colisiones entre electrones e iones causan transiciones que no están restringidas por las reglas de selección de dipolo eléctrico). Es posible que la energía de excitación de esta transición coincida con una energía de excitación de neón y durante una colisión eficiente He-Ne se puede dar una transferencia de energía que origine átomos metaestables de Ne altamente excitados con estados intermedios no poblados. Cuando esto sucede, la acción láser genera radiación de 633 nm (de entre otras 100 líneas).

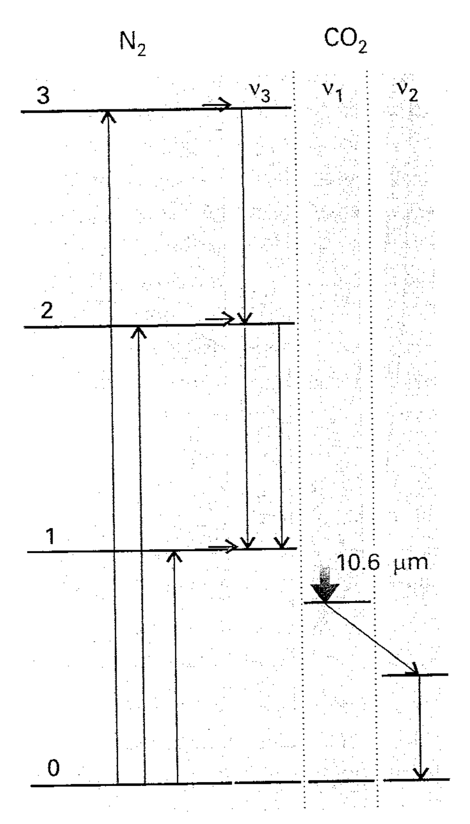
El **láser de ion argón** (Fig. 17.28), uno de los numerosos "láseres de ion", trabaja con argón cerca de 1 Torr, en el que se provoca una descarga eléctrica. La descarga da lugar a la formación de estados excitados de los iones Ar^+ y Ar^{2+} que sufren una transición láser hacia un estado inferior. Estos iones vuelven a sus estados fundamentales emitiendo radiación en el ultravioleta lejano (a 72 nm) y son neutralizados mediante un conjunto de electrodos si-



17.27 Transiciones implicadas en un láser de helio-neón. El bombeo (del neón) depende de la coincidencia en las separaciones de energía del helio y el neón, de manera que los átomos de He excitados pueden transferir su exceso de energía a los átomos de Ne durante una colisión.



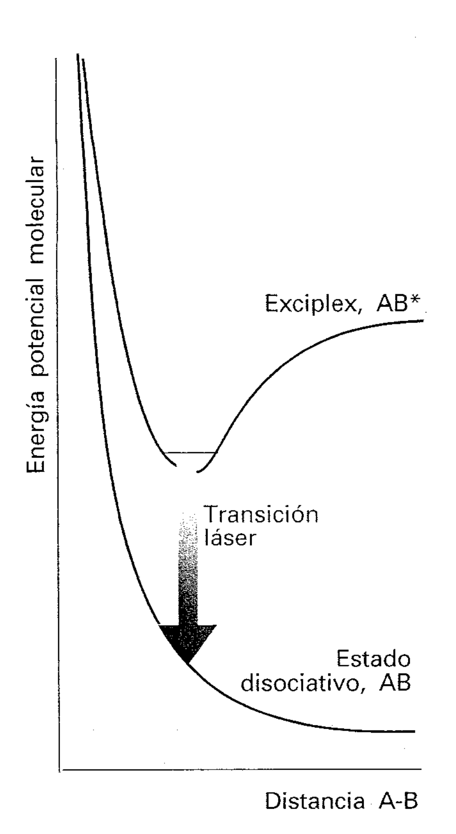
17.28 Transiciones implicadas en un láser de ion argón.



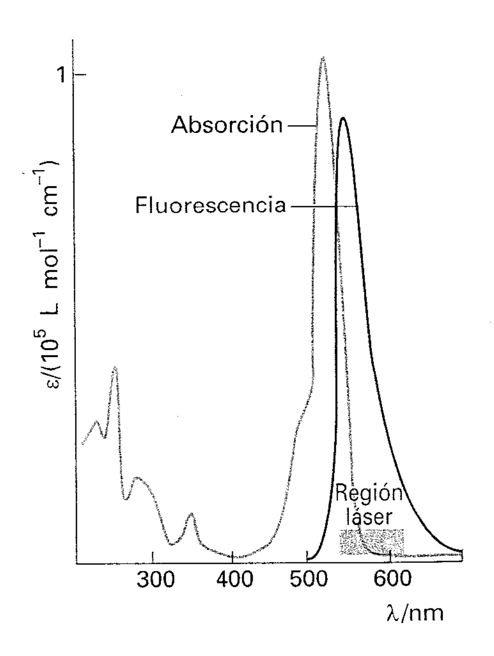
17.29 Transiciones implicadas en un láser de dióxido de carbono. El bombeo también depende de la coincidencia en las separaciones de energía; en este caso las moléculas de N_2 excitadas vibracionalmente tienen un exceso de energía, que corresponde a una excitación vibracional de la tensión antisimétrica del CO_2. La transición láser tiene lugar desde $\upsilon(\nu_3) = 1$ a $\upsilon(\nu_1) = 1$.

tuados en la cavidad láser. Uno de los problemas que plantea su diseño es encontrar materiales que resistan estas radiaciones residuales dañinas. Aparecen muchas líneas en la transición láser debido a que los iones excitados puede sufrir transiciones a muchos estados inferiores, aunque en el Ar^+ se producen dos emisiones intensas a 488 nm (azul) y 514 nm (verde); se obtienen otras transiciones en la región visible, en el infrarrojo y en el ultravioleta. El **láser de ion kriptón** funciona de manera semejante. Es menos eficiente pero da un amplio intervalo de longitudes de onda, siendo la más intensa a 647 nm (rojo), aunque también puede generar una línea amarilla. Ambos láseres se utilizan extensamente en espectáculos de luces láser (para esta aplicación, a menudo el argón y el kriptón se utilizan simultáneamente en la misma cavidad) y en fuentes de radiación de laboratorio de alta potencia.

El **láser de dióxido de carbono** funciona según un principio ligeramente diferente (Fig. 17.29) y su radiación (entre 9.2 μm y 10.8 μm, con la emisión más intensa a 10.6 μm, en el infrarrojo) procede de transiciones vibracionales. La mayor parte del gas de trabajo es nitrógeno, que se excita vibracionalmente por colisiones iónicas y electrónicas provocadas por una descarga eléctrica. Los niveles vibracionales llegan a coincidir con la disposición de los niveles de energía del modo de tensión antisimétrico (ν_3, ver Fig. 16.46) del CO_2, que absorbe la energía durante una colisión. La acción láser ocurre desde el nivel excitado inferior del modo ν_3 hasta el nivel excitado inferior del modo de tensión simétrico (ν_1), que ha permanecido vacío durante las colisiones. Esta transición está permitida por las anarmonicidades existentes en la superficie de energía potencial molecular. En el gas se incluye un poco de helio para ayudar a extraer la energía de este estado y así mantener la inversión de poblaciones.



17.30 Curvas de energía potencial molecular de un exciplex. La especie puede sobrevivir sólo como un estado excitado, ya que si pierde su energía se introduce en el estado inferior disociativo. Dado que sólo puede existir el estado superior, el inferior no está nunca poblado.



17.31 Espectro de absorción óptica del colorante rodamina G y región utilizada para la acción láser.

En el **láser de nitrógeno**, la eficiencia de la transición estimulada (a 337 nm, en el ultravioleta, la transición $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) es tan grande que el simple paso de un pulso de radiación es suficiente para generar radiación láser, por lo que no son necesarios los espejos: se dice que este láser es **superradiante**.

(c) Láseres químicos y de exciplex

Las reacciones químicas también se pueden utilizar para generar moléculas con poblaciones invertidas, de no equilibrio. Por ejemplo, la fotólisis del Cl_2 conduce a la formación de átomos de Cl que atacan las moléculas de H_2 en la mezcla produciendo HCl y H. Este último ataca el Cl_2 para producir moléculas de HCl excitadas vibracionalmente ("calientes"). Puesto que las nuevas moléculas de HCl formadas tienen poblaciones vibracionales de no equilibrio, cuando vuelven a sus estados de inferior energía puede tener lugar la acción láser. Tales procesos son ejemplos destacables de la conversión directa de energía química en radiación electromagnética coherente.

La inversión de poblaciones necesaria para la acción láser se alcanza de una forma más sutil en los **láseres de exciplex**,[4] en los que (como ya veremos) el estado inferior realmente no existe. Esta situación poco corriente se consigue formando un **exciplex** (acrónimo del inglés: *complejo excitado*), una combinación de dos átomos que sobrevive solamente en un estado excitado y que se disocia tan pronto como elimina su energía de excitación. Un ejemplo es una mezcla de xenón, cloro y neón (que actúa como un gas amortiguador). Una descarga eléctrica a través de la mezcla produce átomos de Cl excitados, que atacan los átomos de Xe para dar el exciplex XeCl*. El exciplex sobrevive cerca de 10 ns, tiempo suficiente para que participe en la acción láser a 308 nm (en el ultravioleta). Tan pronto como el XeCl* ha eliminado un fotón, los átomos se separan debido a que la curva de energía potencial molecular de su estado fundamental es disociativa, por lo que el estado fundamental del exciplex no se puede llegar a poblar (Fig. 17.30). El láser de exciplex de KrF* es otro ejemplo: produce radiación a 249 nm.

(d) Láseres de colorante

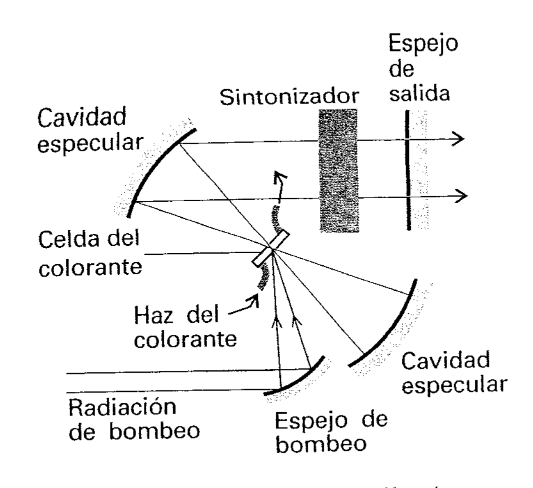
Un láser de estado sólido y un láser de gas operan a frecuencias discretas y, aunque la frecuencia requerida puede ser seleccionada mediante una óptica adecuada, el láser no puede ser sintonizado de forma continua. El problema de la sintonización se supera con el empleo de un **láser de colorante**, que tiene unas amplias características espectrales debido a que el disolvente ensancha la estructura vibracional de las transiciones en bandas. Por consiguiente, es posible variar la longitud de onda de forma continua (girando la rejilla de difracción en la cavidad) y conseguir acción láser a cualquier longitud de onda. Un láser de colorante muy utilizado es la rodamina 6G en metanol (Fig. 17.31). Como la ganancia es muy elevada, se necesita un recorrido óptico corto a través del colorante. Los estados excitados del medio activo, el colorante, se mantienen mediante otro láser o una lámpara de destello y la disolución de colorante fluye a través de la cavidad láser para evitar degradación térmica (Fig. 17.32).

(e) Diodos emisores de luz y láseres de semiconductor

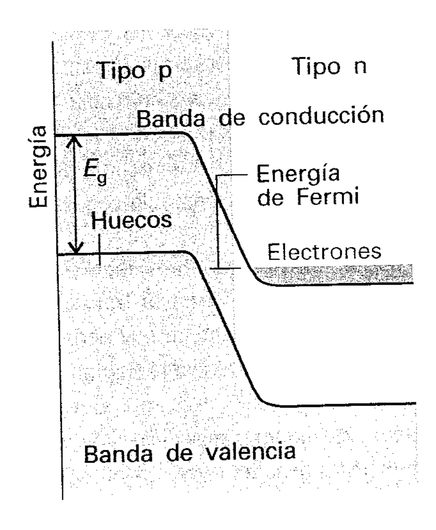
Hemos visto (Sección 14.10d) que un semiconductor se clasifica como "tipo n" si su banda de conducción está parcialmente poblada y como "tipo p" si su banda de valencia tiene un pequeño número de huecos. En esta sección consideraremos las propiedades de la **unión n-p**, la superficie de contacto de dos tipos de semiconductor.

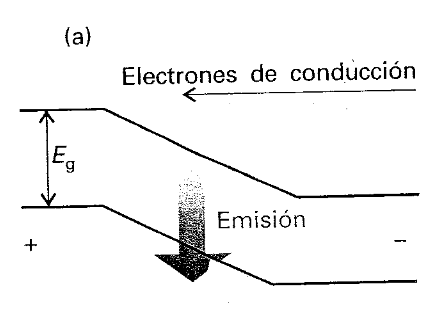
La estructura de bandas de la unión se muestra en la Figura 17.33. Cuando se aplica un "voltaje de polarización (*bias*) directo" a la unión, en el sentido de que se suministran electrones por el circuito externo al lado n de la unión, los electrones en la banda de conducción del semiconductor de tipo n caen dentro de los huecos en la banda de valencia del semiconductor de tipo p. Al caer, emiten energía. En semiconductores de silicio esta energía se disipa mayoritariamente en

4 A menudo se denomina erróneamente "láser de excímero" al "láser de exciplex". Un exciplex tiene la forma AB* mientras que un excímero, un dímero excitado, es AA*.



17.32 Configuración utilizada para un láser de colorante. El colorante fluye a través de la celda en el interior de la cavidad láser. El flujo ayuda a mantenerlo frío y evita la degradación.





(b)

17.33 Estructura de una unión diodo (a) sin voltaje de polarización (sin *bias*) y (b) con voltaje de polarización (*bias*).

forma de calor debido a que las funciones de onda de los principales estados de las bandas difieren en su momento lineal, por lo que la transición sólo puede tener lugar si el electrón transfiere momento lineal a la red y el dispositivo se calienta. Sin embargo, en algunos materiales, entre los que cabe destacar el arseniuro de galio, GaAs, las funciones de onda de los estados implicados corresponden al mismo momento lineal, por lo que la transición puede tener lugar sin necesidad de que participe la red y la energía se emite en forma de luz. **Los diodos emisores de luz** de este tipo se utilizan ampliamente en dispositivos electrónicos. El arseniuro de galio emite luz infrarroja, pero la separación de bandas se ensancha por incorporación de fósforo, y un material de una composición aproximada $GaAs_{0.6}P_{0.4}$ emite luz en la región roja del espectro.

Un diodo emisor de luz no es un láser, ya que no están implicados ni una cavidad de resonancia ni una emisión estimulada. Pero es fácil emplear la emisión de luz de la recombinación electrón-hueco como base de una acción láser. Se puede mantener la inversión de poblaciones barriendo los electrones que caen en los huecos del semiconductor de tipo p y se puede formar una cavidad resonante aprovechando el elevado índice de refracción del material semiconductor, cortando monocristales para que la luz quede atrapada por la variación súbita del índice de refracción. Un material muy usado, sobre todo en los reproductores de discos compactos (CD), es el $Ga_{1-x}Al_xAs$, que produce radiación láser infrarroja.

17.7 Aplicaciones de los láseres en química

La radiación láser tiene cinco características fundamentales (Tabla 17.3). Cada una de ellas (algunas veces en combinación con las otras) plantea posibilidades interesantes en espectroscopia, dando lugar a la "espectroscopia láser", y en fotoquímica, dando lugar a la "fotoquímica láser".

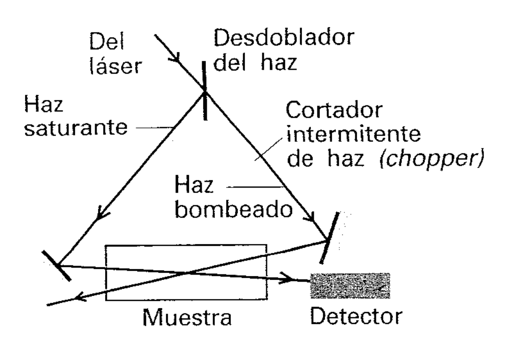
(a) Espectroscopia a flujos fotónicos elevados

La densidad de potencia espectral elevada de un láser –la elevada intensidad de la radiación que produce a frecuencias bien definidas– es una ayuda para la espectroscopia convencional, ya que reduce el problema del ruido del detector y los efectos de interferencia de la radiación de fondo. La elevada intensidad es particularmente útil en la espectroscopia Raman, que hasta la introducción de los láseres estaba limitada por la baja intensidad de la radiación dispersada (que sólo se podía evitar con largas exposiciones) y por la interferencia de la dispersión del fondo (que oscurecía la señal).

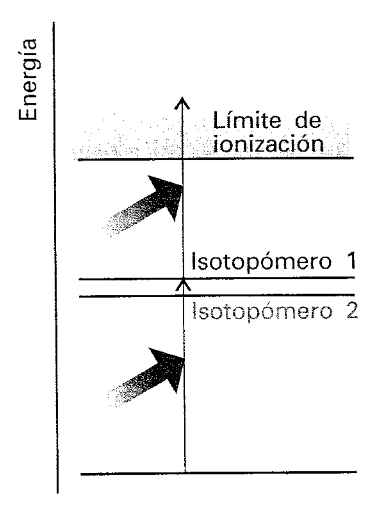
El elevado número de fotones de un haz incidente generado por un láser da lugar a ramas de la espectroscopia cualitativamente diferentes, ya que la densidad fotónica es suficiente-

Tabla 17.3 Características de la radiación láser y sus aplicaciones químicas

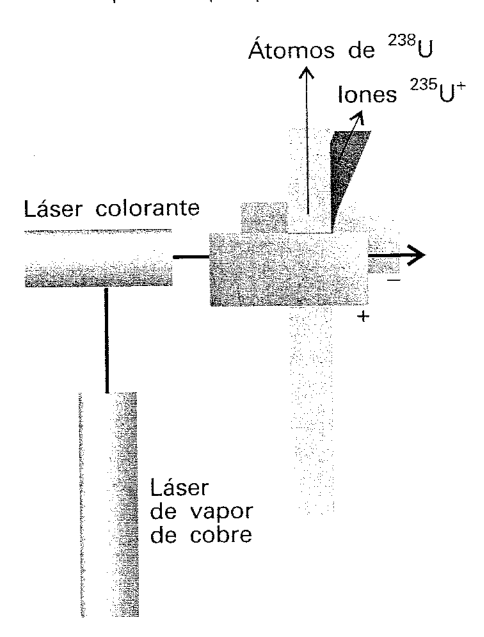
Característica	Ventajas	Aplicaciones
Potencia elevada	Procesos multifotónicos	Espectroscopia no lineal Espectroscopia de saturación
	Detector de bajo ruido	Aumento de la sensibilidad
	Intensidad de dispersión elevada	Espectroscopia Raman
Monocromática	Alta resolución Selección de estados	Espectroscopia Separación de isótopos Fotoquímicamente precisa Dinámica de reacciones estado a estado
Haz colimado	Longitudes de recorrido largas Dispersión directa observable	Sensibilidad Espectroscopia Raman no lineal
Coherente	Interferencia entre haces separados	CARS
Pulsante	Periodos precisos de excitación	Reacciones rápidas Relajación Transferencia de energía



17.34 Configuración de la radiación láser utilizada en la espectroscopia de saturación.



17.35 En un método para la separación de isótopos, un fotón excita un isotopómero a un estado excitado y un segundo fotón lo lleva a la fotoionización. El éxito de la primera etapa depende de la masa nuclear.



17.36 Un dispositivo experimental para la separación de isótopos. Un láser de colorante, bombeado por un láser de vapor de cobre, fotoioniza los átomos de U selectivamente según sus masas y los iones se desvían por efecto del campo eléctrico aplicado entre los discos.

mente elevada como para que una única molécula pueda absorber más de un fotón, produciendo **procesos multifotónicos**. Una aplicación de los procesos multifotónicos es convertir en observables estados inaccesibles por la espectroscopia convencional monofotónica, debido a que la transición global se produce sin cambio de paridad. Por ejemplo, en la espectroscopia monofotónica, sólo son observables las transiciones g ↔ u; sin embargo, en la espectroscopia bifotónica la respuesta global de la absorción de dos fotones es una transición g → g o u → u.

Potencias elevadas y haces monocromáticos han hecho posible la técnica de la **espectroscopia de saturación**, que permite la localización muy precisa de los máximos de absorción. Como se muestra en la Figura 17.34, la salida de un láser sintonizable se divide en un haz intenso saturante y otro de prueba menos intenso que pasan a través de la cavidad de la muestra en direcciones prácticamente opuestas. El haz saturante cortado de forma intermitente excita periódicamente las moléculas que sufren un desplazamiento Doppler de su frecuencia. A pesar de venir en dirección contraria, el haz de prueba da una señal modulada al detector sólo si está interaccionando con las mismas moléculas que han sufrido un desplazamiento Doppler. Dado que dichas moléculas han de ser las que no se mueven paralelamente a los haces, la técnica selecciona las moléculas que esencialmente tienen un desplazamiento Doppler nulo y, por consiguiente, proporciona una resolución muy alta.

(b) Haces colimados

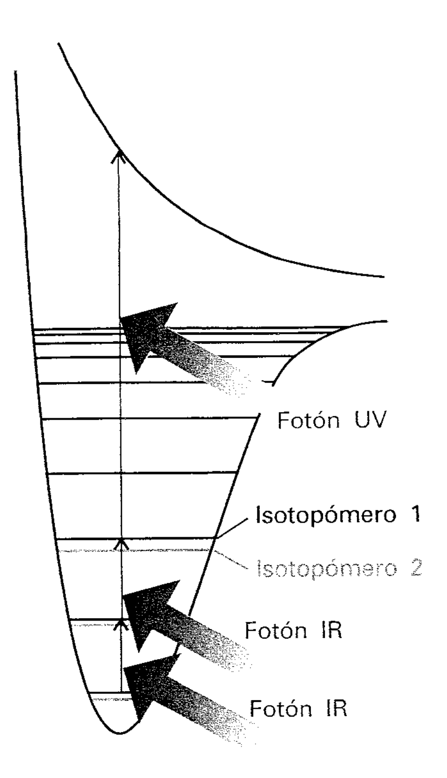
Los haces colimados generados por la mayoría de tipos de láseres permiten el empleo de longitudes de recorrido muy largas a través de las muestras espectroscópicas. Un haz bien definido implica también que se puede diseñar el detector de manera que sólo recoja la radiación que ha pasado a través de la muestra y que se puede apantallar de una forma más efectiva de la luz dispersada errante. Además, con un haz colimado, la zona de interacción en espectroscopia Raman está mucho mejor definida que en la espectroscopia convencional, lo que permite optimizar la óptica del espectrómetro.

La disponibilidad de haces no divergentes hace posible un tipo cualitativamente diferente de espectroscopia. El haz está tan bien definido que es posible observar transiciones Raman muy cercanas a la dirección de propagación del haz incidente (mejor que perpendicular a él). Esta configuración se emplea en la técnica llamada **espectroscopia Raman estimulada**. En esta forma de espectroscopia, la radiación Stokes y anti-Stokes en la dirección hacia adelante es lo suficientemente intensa como para experimentar más dispersión y, por tanto, dar o adquirir más cuantos de energía de las moléculas de la muestra. Esta dispersión múltiple se produce en líneas de frecuencia $\nu_i \pm 2\nu_M$, $\nu_i \pm 3\nu_M$, y así sucesivamente, siendo ν_i la frecuencia de la radiación incidente y ν_M la frecuencia de la excitación molecular.

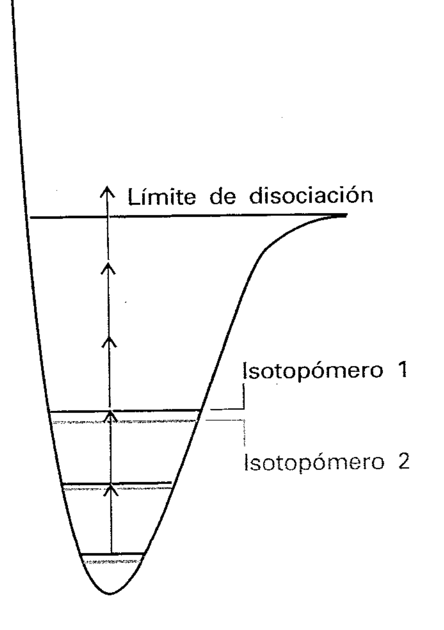
La espectroscopia Raman se revitalizó con la introducción de los láseres. Ya hemos comentado las mejoras de la técnica consecuencia de la elevada potencia y de la colimación del haz incidente. Su monocromaticidad también es una gran ventaja, porque ahora es posible observar luz dispersada que difiere sólo en fracciones de centímetros recíprocos (a la menos uno) de la radiación incidente. Esta elevada resolución es particularmente útil para observar la estructura rotacional de las líneas Raman, ya que las transiciones rotacionales son del orden de pocos centímetros recíprocos. La monocromaticidad permite también hacer observaciones muy cerca de las frecuencias de absorción, dando lugar a la técnica de la espectroscopia de resonancia Raman (Sección 16.16c). Láseres de semiconductores eficientes, pequeños y modernos han permitido también el desarrollo de los espectrómetros Raman por transformada de Fourier.

(c) Transiciones precisas

El carácter monocromático de la radiación láser es una de sus características fundamentales, ya que permite excitar estados concretos con una precisión muy elevada. En fotoquímica, una consecuencia de la especificidad de estados es que la iluminación de la muestra puede ser fotoquímicamente precisa y, por consiguiente, eficaz para estimular una reacción ya que



17.37 Los istopómeros se pueden separar aprovechando la absorción selectiva de fotones del infrarrojo, seguida de una fotodisociación mediante un fotón ultravioleta.



17.38 En un esquema alternativo para la separación de isótopos, se utiliza la absorción múltiple de fotones del infrarrojo para alcanzar el límite de disociación de un estado electrónico fundamental.

se puede sintonizar exactamente su frecuencia con una absorción. La excitación específica de un estado excitado particular de una molécula puede incrementar enormemente la velocidad de una reacción, incluso a bajas temperaturas. La velocidad de una reacción generalmente se incrementa al aumentar la temperatura debido a que se incrementan las energías de los diferentes modos de movimiento de la molécula. No obstante, con este método aumenta la energía de todos los modos, incluso la de aquellos que no contribuyen de forma apreciable a la velocidad de la reacción. Con un láser podemos excitar el modo cinéticamente significativo y el incremento de la velocidad será más eficaz. Un ejemplo es la reacción

$$BCl_3 + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5{-}BCl_2 + HCl$$

que normalmente se produce sólo por encima de los 600°C; la exposición a la radiación láser de CO_2 de 10.6 μm permite la formación de productos a temperatura ambiente sin ningún catalizador. El potencial comercial de este procedimiento es considerable (puesto que los fotones de láseres se pueden producir de forma suficientemente barata), ya que plantea la posibilidad de producir compuestos sensibles al calor, como los medicamentos, a temperaturas inferiores a las utilizadas en las reacciones convencionales.

Una aplicación relacionada es el estudio de la **dinámica de reacción estado a estado**, en la que se excita un estado específico de una molécula de reactivo registrando no sólo la velocidad a la que forma productos, sino también los estados en los que se obtienen. Estudios como éstos dan una información muy detallada acerca de la energética de las reacciones químicas (Capítulo 27).

(d) Separación isotópica

La precisión en la selección de estados de los láseres los hace también potencialmente aplicables a la separación de isótopos. La separación de isótopos es posible debido a que dos **isotopómeros**, especies que sólo difieren en su composición isotópica, tienen niveles de energía ligeramente diferentes y, por consiguiente, frecuencias de absorción ligeramente distintas.

Una aproximación al problema se consigue utilizando la **fotoionización**, expulsión de un electrón por la absorción de radiación electromagnética. La fotoionización directa por absorción de un único fotón no distingue entre isotopómeros, debido a que el nivel superior pertenece al continuo; para distinguir entre isotopómeros es necesario tratar con estados discretos. Para ello se requieren, al menos, dos procesos de absorción. En el primero, un fotón excita un átomo a un estado superior; en el segundo, un fotón consigue la fotoionización desde este estado (Fig. 17.35). La separación de energías entre los dos estados implicados en el primer paso depende de las masas nucleares. Así, si se sintoniza la radiación láser a la frecuencia apropiada, sólo se excitará uno de los isotopómeros y, por tanto, estará disponible para la fotoionización en el segundo paso. Un ejemplo de este procedimiento es la fotoionización de vapor de uranio, en la que el láser incidente se sintoniza para excitar el ^{235}U pero no el ^{238}U. Los átomos de ^{235}U del haz atómico son ionizados en un proceso de dos etapas y atraídos posteriormente hacia un electrodo negativo, donde pueden ser recogidos (Fig. 17.36). Este procedimiento se está utilizando en las plantas de separación de uranio de última generación.

Los isotopómeros moleculares se utilizan en técnicas basadas en la **fotodisociación**, la fragmentación de una molécula que sigue a la absorción de radiación electromagnética. El problema clave es que se debe conseguir tanto la selectividad de masa (que requiere excitación entre estados discretos) como la disociación (que requiere excitación a los estados del continuo). Una posibilidad es la utilización de dos láseres: un fotón infrarrojo excita selectivamente un isotopómero a un nivel vibracional más elevado y, posteriormente, un fotón ultravioleta completa el proceso de la fotodisociación (Fig. 17.37). Un procedimiento alternativo es utilizar la absorción multifotónica dentro del estado electrónico fundamental (Fig. 17.38); la eficiencia de la absorción de los primeros fotones depende de la concordancia entre sus frecuencias y las separaciones de los niveles de energía, por lo que es sensible a las masas nucleares. Los fotones absorbidos abren la puerta a la posterior afluencia

de suficientes fotones para completar el proceso de disociación. Los isotopómeros $^{32}SF_6$ y $^{34}SF_6$ se han separado de esta forma.

En una tercera vía, una especie selectivamente excitada vibracionalmente puede reaccionar con otra especie, dando productos que pueden ser separados químicamente. Este procedimiento ha sido empleado con éxito para separar isótopos de B, N y O y, de forma más eficaz, de H. Una variación de este procedimiento es conseguir una **fotoisomerización** selectiva, conversión de una especie en uno de sus isómeros (en particular un isómero geométrico) por absorción de radiación electromagnética. De nuevo, la absorción inicial, que es selectiva al isótopo, abre el camino para posteriores absorciones que dan lugar a la formación de un isómero geométrico, que se puede separar químicamente. Este método se ha utilizado en la fotoisomerización de CH_3NC a CH_3CN.

Un procedimiento diferente, más físico, es la **fotodesviación**, basada en el retroceso que se produce cuando un fotón es absorbido por un átomo y el momento lineal del fotón (que es igual a h/λ) se transfiere al átomo. El átomo se desvía de su trayectoria inicial sólo si realmente tiene lugar la absorción y la radiación incidente se puede sintonizar a un isótopo particular. La desviación es muy pequeña, por lo que un átomo debe absorber docenas de fotones antes de que su trayectoria se modifique lo suficiente como para poderlo recoger. Por ejemplo, si un átomo de Ba absorbe cerca de 50 fotones de 550 nm, se desviará sólo 1 nm después de un desplazamiento de 1 m.

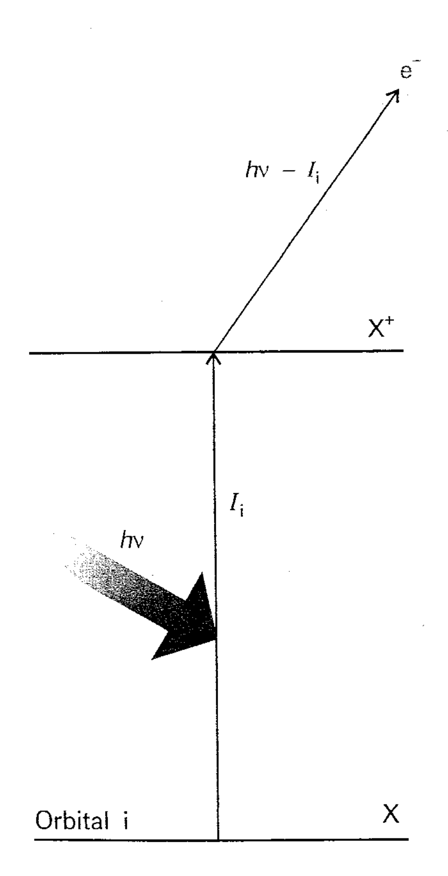
(e) Técnicas de pulsos

La capacidad de los láseres para producir pulsos de muy corta duración es particularmente útil en química cuando queremos registrar procesos temporales. Láseres con commutación *Q* producen pulsos de nanosegundos, que son generalmente suficientemente rápidos para estudiar reacciones con velocidades controladas por la velocidad con la que se pueden mover los reactivos a través del medio fluido. Sin embargo, cuando queremos estudiar las velocidades a las que la energía se convierte de un modo a otro dentro de una molécula, necesitamos la escala de tiempo más corta de los pulsos de picosegundos. Estas escalas de tiempo se consiguen mediante láseres con fijación de modos, una técnica moderna que ha reducido la escala de tiempo de los pulsos hasta las regiones del femtosegundo (1 fs = 10^{-15} s). El pulso más corto citado es del orden de 6 fs, correspondiente a un paquete de radiación electromagnética de sólo unas pocas longitudes de onda. En la Sección 27.5f veremos alguna de las informaciones obtenidas a partir de la espectroscopia de femtosegundo. Las técnicas de pulsos son útiles para estudiar procesos dinámicos ultrarrápidos, como la transferencia de energía desde un modo de movimiento a otro. Se han utilizado para estudiar la relajación de un conjunto perturbado de niveles de población hacia el equilibrio térmico y, de especial importancia en química, para estudiar las velocidades de las reacciones rápidas.

Espectroscopia fotoelectrónica

La técnica de la **espectroscopia fotoelectrónica** (PES) mide las energías de ionización de las moléculas cuando los electrones son expulsados desde diferentes orbitales y utiliza dicha información para deducir las energías de los orbitales. La técnica también se utiliza para estudiar los sólidos y en el Capítulo 28 veremos la importante información que proporciona acerca de las especies que hay en o sobre la superficie.

17.8 La técnica



17.39 Un fotón incidente transporta una energía $h\nu$; para extraer un electrón de un orbital *i* se necesita una energía I_i y la diferencia aparece como energía cinética del electrón.

Debido a la conservación de la energía, cuando un fotón ioniza una muestra la energía $h\nu$ de un fotón incidente ha de ser igual a la suma de la energía de ionización, I, de la muestra y la energía cinética del **fotoelectrón**, el electrón expulsado (Fig. 17.39):

$$h\nu = \tfrac{1}{2} m_e v^2 + I \qquad (6)$$

Esta ecuación (que es muy parecida a la planteada para el efecto fotoeléctrico, Sección 11.2a) se puede perfeccionar de dos maneras. En primer lugar, los fotoelectrones se pueden originar desde uno o varios orbitales diferentes que poseen una energía de ionización distinta. Por tanto, se obtendrá una serie de energías cinéticas diferentes de los fotoelectrones, que deben cumplir

$$h\nu = \tfrac{1}{2} m_e v^2 + I_i \qquad (7)$$

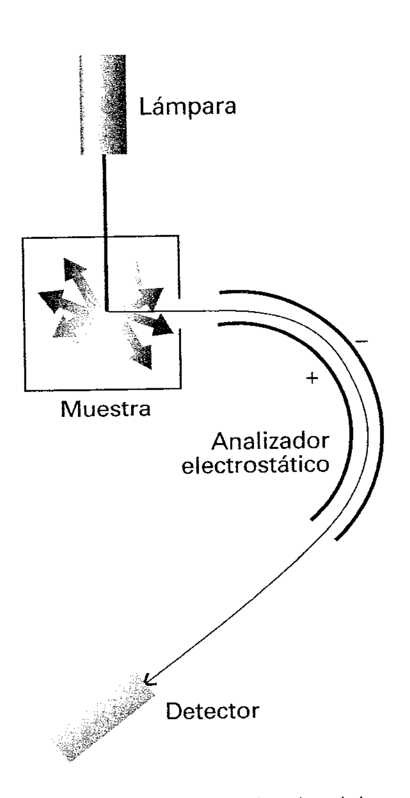
donde I_i es la energía de ionización necesaria para la expulsión de un electrón de un orbital i. Así, se pueden determinar estas energías de ionización conociendo ν y midiendo las energías cinéticas de los fotoelectrones. El espectro fotoelectrónico se interpreta en función de una aproximación llamada **teorema de Koopmans**, que establece que la energía de ionización I_i es igual a la energía del orbital del electrón expulsado (formalmente: $I_i = -\varepsilon_i$). Es decir, podemos identificar la energía de ionización con la energía del orbital del que es expulsado. El teorema sólo es una aproximación debido a que ignora el hecho de que los restantes electrones ajustan sus distribuciones cuando tiene lugar la ionización.

La expulsión de un electrón puede dejar un ion en un estado vibracionalmente excitado. Entonces, no todo el exceso de energía del fotón aparece en forma de energía cinética del fotoelectrón y podemos escribir

$$h\nu = \tfrac{1}{2} m_e v^2 + I_i + E^{+}_{\text{vib}} \qquad (8)$$

donde E^{+}_{vib} es la energía empleada para excitar la vibración del ion. Cada cuanto vibracional que es excitado conduce a energías cinéticas diferentes del fotoelectrón, dando lugar a la estructura vibracional en el espectro fotoelectrónico.

Las energías de ionización de las moléculas son de varios electronvolts, incluso para los electrones de valencia, por lo que es esencial trabajar al menos en la región ultravioleta del espectro y con longitudes de onda inferiores a los 200 nm. Se ha estudiado ampliamente la radiación provocada por una descarga a través de helio: la línea He (I) ($1s^1 2p^1 \rightarrow 1s^2$) está situada a 58.43 nm, que corresponde a una energía del fotón de 21.22 eV. Su aplicación ha servido para implementar la técnica de la **espectroscopia fotoelectrónica ultravioleta** (UPS). Si se quieren estudiar los electrones del core, para conseguir arrancarlos se necesitan fotones de energías aún mayores: se utilizan rayos X y la técnica se designa por XPS. Una versión moderna de la PES utiliza radiación sincrotrón (Sección 16.1) que puede ser sintonizada continuamente entre energías UV y de rayos X. La información adicional que se obtiene sobre la variación de la probabilidad de fotoexpulsión con la longitud de onda es una guía útil para identificar la molécula y el orbital del que parte la fotoionización.



17.40 Un espectrómetro fotoelectrónico consta de una fuente de radiación ionizante (una lámpara de descarga de helio para UPS o una fuente de rayos X para XPS), un analizador electrostático y un detector de electrones. La desviación de la trayectoria de los electrones provocada por el analizador depende de la velocidad con la que son extraídos de la muestra.

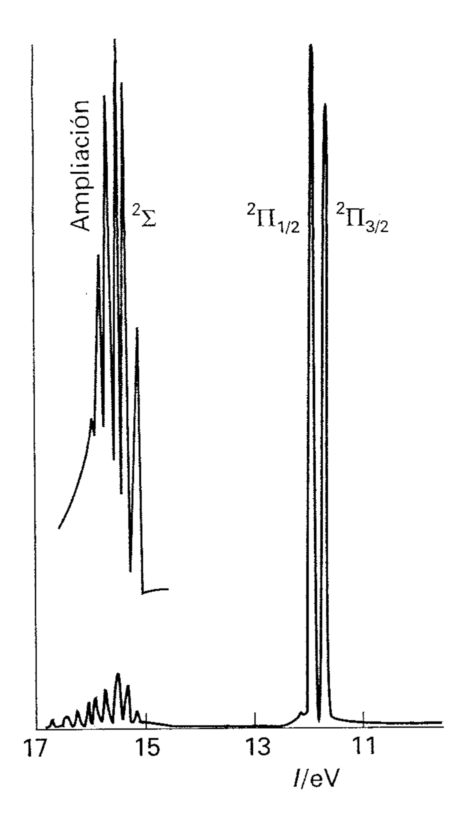
Ilustración

Los fotoelectrones expulsados del N_2 con radiación de He (I) tienen energías cinéticas de 5.63 eV (1 eV = 8065.5 cm^{-1}). La radiación de helio (I) de longitud de onda de 58.43 nm tiene un número de ondas de 1.711×10^{-5} cm^{-1} y, por tanto, corresponde a una energía de 21.22 eV. Entonces, a partir de la Ec. 7, 21.22 eV = 5.63 eV + I_i, de manera que I_i = 15.59 eV. Esta energía de ionización es la energía necesaria para extraer un electrón desde el HOMO de la molécula de N_2, el orbital enlazante $3\sigma_g$ (ver Fig. 14.29).

Autoevaluación 17.4 En las mismas circunstancias, también se detectan fotoelectrones a 4.53 eV. ¿A qué energía de ionización corresponden? Sugiérase el origen.

[16.7 eV, $1\pi_u$]

Las energías cinéticas de los fotoelectrones se miden utilizando un deflector electrostático que produce diferentes desviaciones en las trayectorias de los fotoelectrones cuando pasan entre sus placas cargadas (Fig. 17.40). Al aumentar la fuerza del campo, electrones de diferentes velocidades y, por lo tanto, energías cinéticas, alcanzan el detector. El flujo electrónico se puede registrar y representar respecto a la energía cinética para obtener el espectro fotoelectrónico.



17.41 Espectro fotoelectrónico del HBr. Las bandas de menor energía de ionización (Π) corresponden a la ionización de un electrón de un par solitario del Br. La banda de mayor energía de ionización (Σ) corresponde a la ionización de un electrón enlazante. La estructura de esta última es debida a la excitación vibracional del HBr^+ resultante de la ionización.

17.9 Espectroscopia fotoelectrónica ultravioleta

En la Figura 17.41 se muestra un espectro fotoelectrónico típico (del HBr). Si no consideramos la estructura fina, vemos que las líneas del HBr aparecen básicamente en dos regiones. Los electrones menos fuertemente enlazados (con las energías de ionización menores y por consiguiente mayores energías cinéticas cuando son expulsados) son los situados en los pares solitarios no enlazantes del Br (con I = 11.8 eV). La siguiente energía de ionización está situada a 15.2 eV y corresponde a la extracción de un electrón desde el enlace σ H–Br.

El espectro del HBr muestra que la expulsión de un electrón σ va acompañada de una larga progresión vibracional. El principio de Franck-Condon justifica esta progresión si la expulsión va acompañada de un cambio apreciable de la longitud de enlace de equilibrio entre el HBr y el HBr^+, ya que el ion se forma en un estado con el enlace comprimido, que es consistente con el importante efecto enlazante de los electrones σ. La falta de mucha estructura vibracional en las dos bandas identificadas por $^2\Pi$ es consistente con el papel no enlazante del par de electrones solitario Br2$p\pi$, ya que la longitud del enlace de equilibrio es prácticamente invariante cuando se extrae un electrón.

Ejemplo 17.4 Interpretación de un espectro fotoelectrónico UV

Los electrones de mayor energía cinética en el espectro del H_2O obtenido por radiación de He de 21.22 eV, están alrededor de 9 eV y muestran un gran espaciado vibracional de 0.41 eV. El modo de tensión simétrico de la molécula neutra de H_2O está situado a 3652 cm^{-1}. ¿Qué nos dice esto sobre la naturaleza del orbital del que han sido arrancados?

Método Necesitamos interpretar la estructura fina vibracional, que nos indica las características vibracionales del ion, en relación con las de la molécula neutra.

Respuesta Debido a que 0.41 eV corresponde a 3310 cm^{-1}, que es similar a los 3652 cm^{-1} de la molécula no ionizada, podemos sospechar que el electrón ha sido expulsado desde un orbital que tiene poca influencia en el enlace de la molécula. Esto es, la fotoexpulsión se produce desde un orbital no enlazante.

Autoevaluación 17.3 En el mismo espectro del H_2O, la banda cercana a 7.0 eV muestra un larga serie vibracional con espaciado de 0.125 eV. El modo de flexión del H_2O está situado a 1596 cm^{-1}. ¿A qué conclusiones podemos llegar acerca de las características del orbital ocupado por el fotoelectrón?

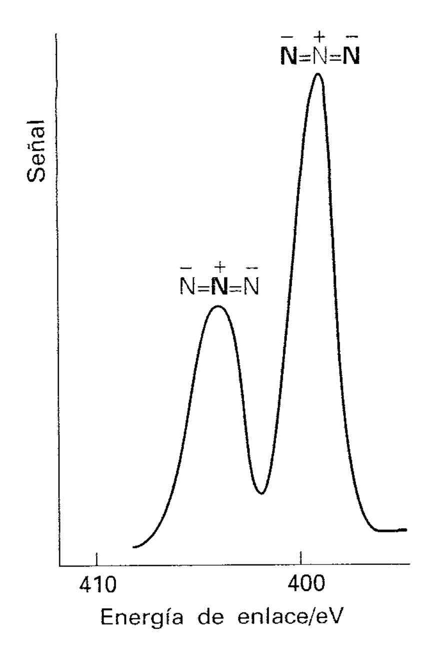
[El electrón contribuye al enlace H–H, entre los no vecinos]

17.10 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

En XPS, la energía de un fotón incidente es suficientemente elevada como para que los electrones sean expulsados desde los cores internos de los átomos. En una primera aproximación, las energías de ionización del core son insensibles a los enlaces entre los átomos, debido a que están demasiado fuertemente enlazados para verse excesivamente afectados por los cambios que acompañan a la formación de enlaces. Así, las energías de ionización del core son características de los átomos individuales más que de la molécula global. En consecuencia, la XPS da líneas características de los elementos presentes en un compuesto o aleación. Por ejemplo, las energías de ionización de la capa K de los elementos del segundo período son

Li	Be	B	C	N	O	F
50	110	190	280	400	530	690 eV

La detección de uno de estos valores (y valores correspondientes a la expulsión desde otras capas más internas) indica la presencia del correspondiente elemento. Esta aplicación es res-



17.42 Espectro fotoelectrónico del NaN_3 sólido excitado mediante radiación *K* de Al, mostrando la zona de ionización del core de N y la asignación. [K. Siegbahn *et al.*, *Science* 176, 245 (1972).]

ponsable del nombre alternativo de **espectroscopia electrónica para análisis químico** (ESCA). La técnica está limitada fundamentalmente al estudio de las capas superficiales (como estudiaremos en el Capítulo 28) debido a que, incluso suponiendo que los rayos X puedan penetrar en el interior de la muestra, sólo pueden ser extraídos los electrones que se encuentran a pocos nanometros de la superficie. A pesar de (o debido a) esta limitación, la técnica es muy útil para el estudio del estado superficial de los catalizadores heterogéneos, de las diferencias entre la superficie y el interior de las estructuras y de los procesos que pueden dañar a los superconductores de temperatura elevada y a las obleas semiconductoras.

Aunque se suele considerar que las energías de ionización del core no están afectadas por la formación de enlaces, la suposición no es totalmente correcta ya que se pueden detectar pequeños desplazamientos que se interpretan en función del entorno de los átomos. Por ejemplo, el ion aziduro, N_3^-, da el espectro que se muestra en la Fig. 17.42. Aunque el espectro esté situado en la región de los 400 eV (y por consiguiente es típico de electrones del orbital N1*s*), tiene una estructura de doblete con desdoblamiento de 6 eV. Este desdoblamiento se puede interpretar suponiendo que la estructura del ion es N=N=N, con más carga negativa en los dos átomos de N exteriores que en el interior [las cargas formales son (−1, +1, −1)]. La presencia de las cargas negativas en los átomos terminales rebaja las energías de ionización del core, mientras que la carga positiva en el átomo central las aumenta. Esta no equivalencia de los átomos se traduce en dos líneas en el espectro con una razón de intensidades 2 : 1. Observaciones parecidas a ésta se pueden utilizar para obtener información útil sobre la presencia de átomos químicamente no equivalentes del mismo elemento.

Ideas clave

Características de las transiciones electrónicas

17.1 Estructura vibracional
- ☐ principio de Franck-Condon
- ☐ transición vertical
- ☐ progresión vibracional
- ☐ factor de Franck-Condon

17.2 Diferentes tipos de transiciones
- ☐ cromóforos
- ☐ parámetro de desdoblamiento del campo de los ligandos
- ☐ regla de selección de Laporte
- ☐ transición vibrónica
- ☐ transiciones de transferencia de carga
- ☐ transición de transferencia de carga de ligando a metal (LMCT)
- ☐ transición de transferencia de carga de metal a ligando (MLCT)

Destino de los estados electrónicamente excitados
- ☐ proceso de desactivación radiativa
- ☐ desactivación no radiativa

17.3 Fluorescencia y fosforescencia
- ☐ fluorescencia
- ☐ fosforescencia
- ☐ cruce entre sistemas
- ☐ diagrama de Jablonski

17.4 Disociación y predisociación
- ☐ disociación
- ☐ límite de disociación
- ☐ predisociación
- ☐ conversión interna

Láseres

17.5 Principios generales de la acción láser
- ☐ estado excitado metaestable
- ☐ inversión de poblaciones
- ☐ láser de tres niveles
- ☐ bombeo
- ☐ láser de cuatro niveles
- ☐ modos resonantes
- ☐ radiación coherente
- ☐ coherencia espacial
- ☐ coherencia temporal
- ☐ longitud de coherencia
- ☐ conmutación *Q*
- ☐ colorante saturable
- ☐ fijación de modos (*mode locking*)
- ☐ ganancia

17.6 Láseres prácticos
- ☐ láser de estado sólido
- ☐ láser de neodimio
- ☐ duplicación de frecuencia
- ☐ láser de helio-neón
- ☐ láser de ion argón
- ☐ láser de ion kriptón
- ☐ láser de dióxido de carbono
- ☐ láser de nitrógeno
- ☐ superradiante
- ☐ láser de exciplex
- ☐ exciplex
- ☐ láser de colorante
- ☐ unión n-p
- ☐ diodos emisores de luz

17.7 Aplicaciones de los láseres en química
- ☐ procesos multifotónicos
- ☐ espectroscopia de saturación
- ☐ espectroscopia Raman estimulada
- ☐ dinámica de reacción estado a estado
- ☐ isotopómero
- ☐ fotoionización
- ☐ fotodisociación
- ☐ fotoisomerización
- ☐ fotodesviación

Espectroscopia fotoelectrónica
- ☐ espectroscopia fotoelectrónica (PES)

17.8 La técnica
- ☐ fotoelectrón
- ☐ teorema de Koopmans
- ☐ espectroscopia fotoelectrónica ultravioleta (UPS)

17.9 Espectroscopia fotoelectrónica ultravioleta

17.10 Espectrosocopía fotoelectrónica de rayos X
- ☐ Espectroscopia electrónica para análisis químico (ESCA)

Lecturas adicionales

Artículos de interés general

R.B. Snadden, The iodine spectrum revisited. *J. Chem. Educ.* **64**, 919 (1987).

M. Allan, Electron spectroscopic techniques in teaching. *J. Chem. Educ.* **64**, 418 (1987).

F. Ahmed, A good example of the Franck-Condon principle. *J. Chem. Educ.* **64**, 427 (1987).

M.G.D. Baumann, J.C. Wright, A.B. Ellis, T. Kuech y G.C. Lisesnky, Diode lasers. *J. Chem. Educ.* **69**, 89 (1992).

B.J. Duke y B. O'Leary, Non-Koopmans' molecules. *J. Chem. Educ.* **72**, 501 (1995).

P. Engelking, Laser photochemistry. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **8**, 283. VCH, New York (1994).

P.L. Kelley y J.J. Zayhowski, Laser physics. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **8**, 299. VCH, New York (1994).

H. Takuma, Laser technology. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **8**, 321. VCH, New York (1994).

D.A. Ramsay, Molecular spectroscopy. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **10**, 491. VCH, New York (1994).

F.J. Himpsell y I. Lindau, Photoemission and photoelectron spectra. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **13**, 477. VCH, New York (1995).

Textos y fuentes de datos e información

J.M. Hollas, *Modern spectroscopy.* Wiley, New York (1996).

J.M. Hollas, *High resolution spectroscopy.* Butterworth, London (1982).

E.A.V. Ebsworth, D.W.H. Rankin y S. Cradock, *Structural methods in inorganic chemistry.* Blackwell Scientific, Oxford (1991).

R. Drago, *Physical methods for chemists.* Saunders, Philadelphia (1992).

G. Herzberg, *Spectra of diatomic molecules.* Van Nostrand, New York (1950).

G. Herzberg, *Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules.* Van Nostrand, New York (1966).

A.G. Gaydon, *Dissociation energies.* Chapman & Hall, London (1968).

R.P. Wayne, *Principles and applications of photochemistry.* Oxford University Press (1988).

D.L. Andrews, *Lasers in chemistry.* Springer-Verlag, Berlin (1990).

D.L. Andrews, *An introduction to laser spectroscopy.* Plenum, New York (1995).

A.E. Siegman, *Lasers.* University Science Books, Mill Valley (1988).

W. Demtröder, *Laser spectroscopy.* Springer, Berlin (1988).

A.B. Myers y T.R. Rizzo (ed.), *Techniques in chemistry XXIII: laser techniques in chemistry.* Wiley, New York (1995).

G.R. Fleming, *Chemical applications of ultrafast spectroscopy.* Oxford University Press (1986).

J.H.D. Eland, *Photoelectron spectra.* Butterworth, London (1984).

T.L. Barr, *Modern ESCA: the principles and practice of x-ray photoelectron spectroscopy.* CRC Press, Boca Raton (1994).

C.R. Brundle y A.D. Baker (ed.), *Electron spectroscopy: theory, techniques, and applications,* vols. 1-4. Academic Press, London (1977-81).

Ejercicios

17.1 (a) Se sabe que el coeficiente de absorción molar de una sustancia disuelta en hexano es 855 L mol^{-1} cm^{-1} a 270 nm. Calcular el porcentaje de reducción de la intensidad cuando luz de esta longitud de onda pasa a través de 2.5 mm de una disolución que tiene una concentración 3.25 mmol L^{-1}.

17.1 (b) Se sabe que el coeficiente de absorción molar de una sustancia disuelta en hexano es 327 L mol^{-1} cm^{-1} a 300 nm. Calcular el porcentaje de reducción de la intensidad cuando luz de esta longitud de onda pasa a través de 1.50 mm de una disolución de concentración 2.22 mmol L^{-1}.

17.2 (a) Cuando una disolución de un compuesto desconocido de una muestra biológica se sitúa en una celda de absorción de 1.00 cm, transmite el 20.1 % de una luz incidente de 340 nm. Si la concentración del compuesto es 1.11×10^{-4} mol L^{-1}, ¿cuál es su coeficiente de absorción molar?

17.2 (b) Cuando luz de 400 nm de longitud de onda pasa a través de 3.5 mm de una disolución de una sustancia absorbente a una concentración 6.67×10^{-4} mol L^{-1}, la transmisión es del 65.5 %. Calcular el coeficiente de absorción molar del soluto a esta longitud de onda y expresar la respuesta en cm^2 mol^{-1}.

17.3 (a) El coeficiente de absorción molar de un soluto a 540 nm es 286 L mol^{-1} cm^{-1}. Cuando luz de esta longitud de onda pasa a través de una celda de 6.5 mm que contiene este soluto, se absorbe el 46.5 % de la luz. ¿Cuál es la concentración de la disolución?

17.3 (b) El coeficiente de absorción molar de un soluto a 440 nm es 323 L mol^{-1} cm^{-1}. Cuando luz de esta longitud de onda pasa a través de una celda de 7.50 mm que contiene este soluto, se absorbe el 52.3 % de la luz. ¿Cuál es la concentración de la disolución?

17.4 (a) La absorción asociada a una determinada transición empieza a 230 nm, tiene un pico agudo a 260 nm y termina a 290 nm. El valor máximo del coeficiente de absorción molar es 1.21×10^4 L mol^{-1} cm^{-1}. Estimar el valor del coeficiente de absorción integrado de la transición, suponiendo una forma triangular (ver Ec. 16.11).

17.4 (b) La absorción asociada a una determinada transición empieza a 199 nm, tiene un pico agudo a 220 nm y termina a 275 nm. El valor máximo del coeficiente de absorción molar es 2.25×10^4 L mol^{-1} cm^{-1}. Estimar el valor del coeficiente de absorción integrado de la transición, suponiendo una forma de parábola invertida (Fig. 17.43; aplicar la Ec. 16.11).

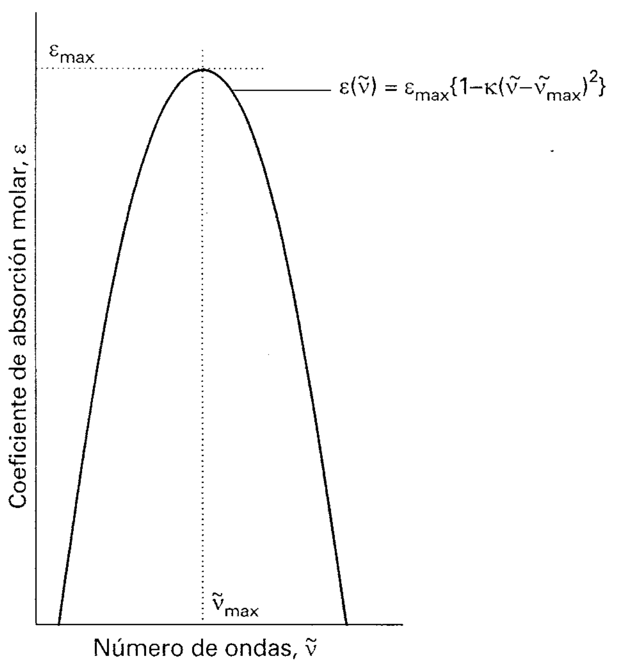


Fig. 17.43

17.5 (a) Necesitamos distinguir los compuestos 2,3-dimetil-2-buteno y 2,5-dimetil-2,4-hexadieno a partir de su espectro de absorción en el ultravioleta. El máximo de absorción de un compuesto se da a 192 nm y el del otro a 243 nm. Asignar los máximos a los compuestos y justificar la asignación.

17.5 (b) El 1,3,5-hexatrieno (una especie de benceno "lineal") se convierte en benceno. Suponiendo el modelo de un orbital molecular de un electrón libre (en el que el hexatrieno se considera como una caja lineal y el benceno como un anillo), ¿qué cabe esperar de la energía de la absorción de menor energía, que aumente o que disminuya?

17.6 (a) Se han obtenido los siguientes datos para la absorción del Br_2 en tetracloruro de carbono utilizando una celda de 2.0 mm. Calcular el coeficiente de absorción molar del bromo a la longitud de onda utilizada:

$[Br_2]$/(mol L^{-1})	0.0010	0.0050	0.0100	0.0500
T/(%)	81.4	35.6	12.7	3.0×10^{-3}

17.6 (b) Se han obtenido los siguientes datos para la absorción de un colorante disuelto en metilbenceno utilizando una celda de 2.50 mm. Calcular el coeficiente de absorción molar del colorante a la longitud de onda utilizada:

[colorante]/(mol L^{-1})	0.0010	0.0050	0.0100	0.0500
T/(%)	73	21	4.2	1.33×10^{-5}

17.7 (a) Se llena una celda de 2.0 mm con benceno y un disolvente que no absorbe. La concentración de benceno es de 0.010 mol L^{-1} y la longitud de onda de la radiación es 256 nm (donde existe un máximo de absorción). Calcular el coeficiente de absorción molar del benceno a esta longitud de onda, sabiendo que la transmisión es del 48 %. ¿Cuál sería la transmitancia en una celda de 4.0 mm a la misma longitud de onda?

17.7 (b) Se llena una celda de 2.50 mm con una disolución de un colorante. La concentración de colorante es de 0.0155 mol L^{-1}. Calcular el coeficiente de absorción molar del colorante a esta longitud de onda, sabiendo que la transmisión es del 32 %. ¿Cuál sería la transmitancia en una celda de 4.50 mm a la misma longitud de onda?

17.8 (a) Un buceador entra en el mundo de las tinieblas (en cierto sentido) cuando se sumerge a grandes profundidades. Sabiendo que el coeficiente de absorción molar medio del agua del mar en la región del visible es 6.2×10^{-5} L mol^{-1} cm^{-1}, calcular a qué profundidad el buceador experimenta (a) la mitad de la intensidad de la luz en la superficie, (b) una décima parte de la intensidad.

17.8 (b) Sabiendo que el coeficiente de absorción máximo de una molécula que contiene un grupo carbonilo a una concentración de 1.00 mol L^{-1} es 30 L mol^{-1} cm^{-1} en las proximidades de 280 nm, calcular el grosor de una muestra que conduciría a (a) la mitad de la intensidad de la radiciación inicial, (b) una décima parte de la intensidad.

17.9 (a) A la mitad de su altura, las bandas de absorción electrónica de muchas moléculas en disolución tienen una anchura media de unos 5000 cm^{-1}. Estimar el coeficiente de absorción integrado de bandas para las que (a) $\varepsilon_{max} \approx 1 \times 10^4$ L mol^{-1} cm^{-1}, (b) $\varepsilon_{max} \approx 5 \times 10^2$ L mol^{-1} cm^{-1}.

17.9 (b) La banda de absorción electrónica de un compuesto en disolución tiene una forma gaussiana con una anchura media a media altura de 4233 cm^{-1} y una $\varepsilon_{max} = 1.54 \times 10^4$ L mol^{-1} cm^{-1}. Estimar el coeficiente de absorción integrado.

17.10 (a) La fotoionización del H_2 mediante fotones de 21 eV genera H_2^+. Explicar por qué la intensidad de la transición $2 \leftarrow 0$ es mayor que la de la transición $0 \leftarrow 0$.

17.10 (b) La fotoionización del F_2 mediante fotones de 21 eV genera F_2^+. ¿Cabe esperar que la intensidad de la transición $2 \leftarrow 0$ sea mayor o menor que la de la transición $0 \leftarrow 0$? Justificar la respuesta.

Problemas

Problemas numéricos

17.1 El número de ondas vibracional de una molécula de oxígeno en su estado electrónico fundamental es 1580 cm^{-1}, mientras que el del primer estado excitado al que está permitida una transición electrónica ($B^3\Sigma_u^-$) es 700 cm^{-1}. Si la separación en energía entre los mínimos de las curvas de energía potencial de los dos estados es 6.175 eV, ¿cuál es el número de ondas de la transición de menor energía hasta este estado excitado correspondiente a la banda de transiciones generadas en el estado vibracional $v = 0$ del estado electrónico fundamental? Ignorar cualquier estructura rotacional o anarmonicidad.

17.2 Una extrapolación de Birge-Sponer da un valor de 7760 cm^{-1} para el área incluida bajo la curva del estado B de la molécula de oxígeno descrita en el Problema 17.1. Sabiendo que el estado B se disocia en átomos en estado fundamental (energía cero, ^3P) y 15 870 cm^{-1} (^1D) y que el estado vibracional más bajo de B está 49 363 cm^{-1} por encima del estado vibracional más bajo del estado electrónico fundamental, calcular la energía de disociación de la transición del estado fundamental molecular al estado fundamental de los átomos.

17.3 El espectro electrónico de la molécula de IBr muestra dos límites de convergencia bien definidos a 14 660 y 18 345 cm^{-1}. Los niveles de energía de los átomos de yodo y bromo están a 0,7598 cm^{-1} y 0,3685 cm^{-1}, respectivamente. Otros niveles atómicos están a energías muy superiores. ¿Cuáles son los posibles valores numéricos de la energía de disociación del IBr? Decidir cuál de los posibles es correcto calculando su valor sabiendo que $\Delta_f H^\ominus$ (IBr, g) = +40.79 kJ mol^{-1} y que las energías de disociación del I_2 (g) y Br_2 (g) son 146 y 190 kJ mol^{-1}, respectivamente.

17.4 En muchos casos es posible considerar que una banda de absorción tiene una forma gaussiana (proporcional a e^{-x^2}) centrada en el máximo de la banda. Suponiendo que la banda tiene esta forma, demostrar que $\mathcal{A} \approx 1.0645\varepsilon_{max}\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$, siendo $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ la anchura a media altura. La Fig. 17.44 muestra el espectro de absorción del azoetano ($CH_3CH_2N_2$) entre 24 000 cm^{-1} y 34 000 cm^{-1}. Estimar $\mathcal{A}$ suponiendo que la banda es gaussiana e integrar la banda de absorción gráficamente; para calcular la integral se cuadricula la banda y se cuentan cuadros, o se dibuja y se pesa el papel. Un procedimiento más sofisticado consistiría en utilizar *software* matemático para ajustar la banda de absorción a un polinomio (o a una gaussiana), integrando el resultado analíticamente.

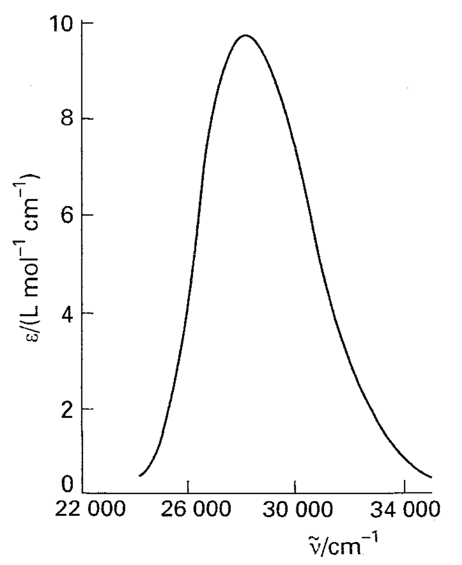


Fig. 17.44

17.5 A partir de los espectros ultravioleta se puede obtener mucha información sobre los niveles de energía y las funciones de onda de moléculas inorgánicas pequeñas. La Fig. 17.45 muestra el espectro del SO_2 en fase gas a 25°C, un ejemplo con considerable estructura vibracional. Estimar el coeficiente de absorción integrado para la transición. ¿Qué estados electrónicos son accesibles a partir del estado fundamental A_1 de esta molécula C_{2v} por transiciones de dipolo eléctrico?

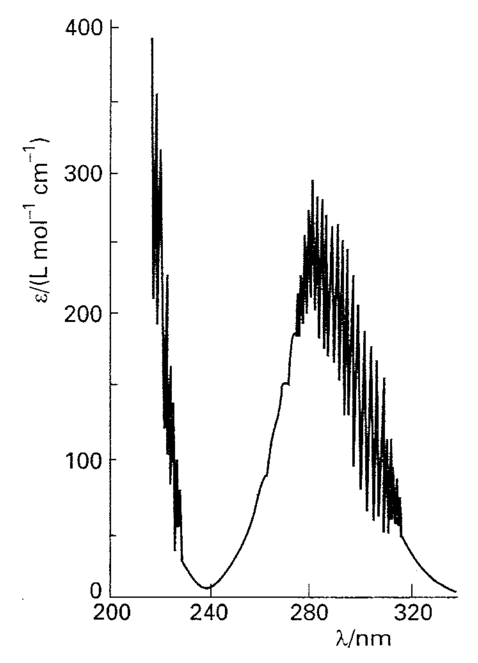
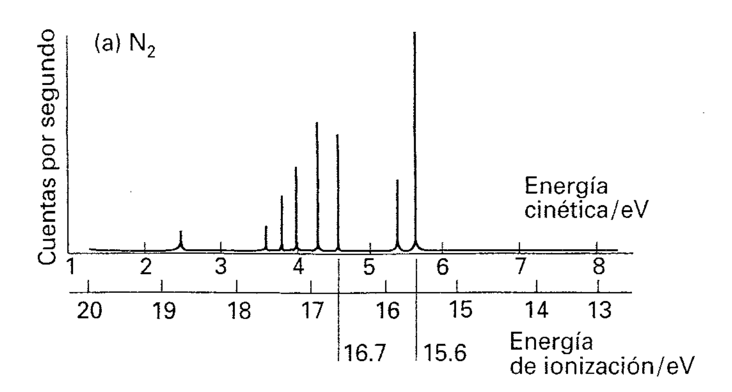


Fig. 17.45

17.6 Una molécula presenta fluorescencia a una longitud de onda de 400 nm, con un tiempo de vida media de 1.0 ns, y fosforescencia a 500 nm. Si la razón de las probabilidades de transición de la emisión estimulada entre las transiciones $S^* \rightarrow S$ y $T \rightarrow S$ es 1.0×10^5, ¿cuál es el tiempo de vida media del estado fosforescente?

17.7 La Fig. 17.46 muestra los espectros fotoelectrónicos del N_2 y del CO. Asignar las líneas a los procesos de ionización implicados y clasificar los orbitales de los que se extraen los electrones como enlazantes, no enlazantes o antienlazantes, en base a la estructura vibracional de la banda. Analizar las bandas cercanas a 4 eV en función de los niveles de energía vibracional de los iones.



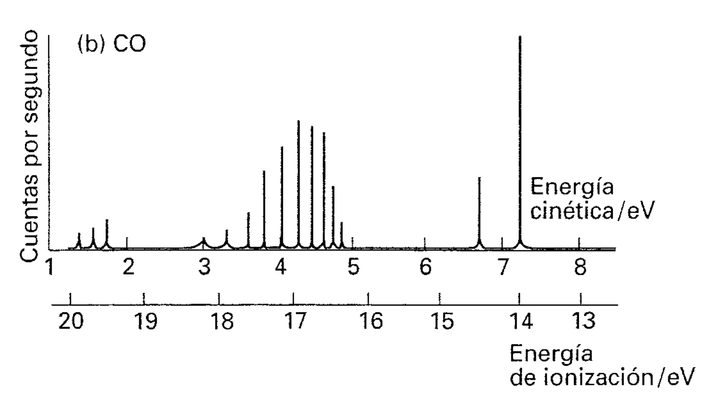


Fig. 17.45

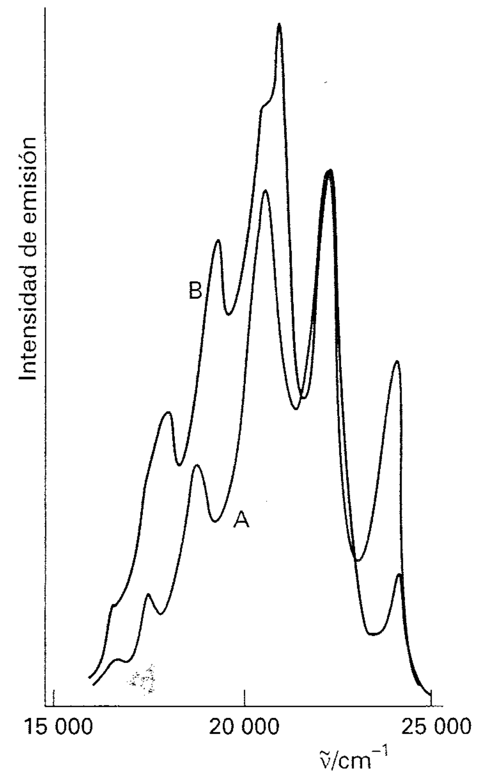


Fig. 17.47

17.8 El espectro fotoelectrónico del NO se puede describir de la siguiente manera [D.W. Turner, en *Physical methods in advanced inorganic chemistry* (ed. H.A.O. Hill y P. Day), Wiley, Chichester (1968)]. Utilizando radiación de He de 58.4 pm (21.21 eV) existe un único pico intenso a una energía cinética de 4.69 eV y una larga serie de 24 líneas que empiezan a 5.56 eV y acaban a 2.2 eV. Una serie más corta de seis líneas empieza en 12.0 eV y acaba en 10.7 eV. Justificar este espectro.

Problemas teóricos

17.9 Suponer que los estados electrónicos de los electrones π de una molécula conjugada se pueden aproximar mediante funciones de onda de una partícula en una caja unidimensional y que el dipolo eléctrico se puede relacionar con el desplazamiento a lo largo de esta longitud mediante $\mu = -ex$. Demostrar que la probabilidad de la transición entre los estados 1 y 2 es no nula, mientras que entre los estados 1 y 3 es nula.

17.10 Utilizar un argumento basado en la teoría de grupos para dedicir cuáles de las siguientes transiciones están permitidas por dipolo eléctrico: (a) la transición $\pi^* \leftarrow \pi$ en el eteno, (b) la transición $\pi^* \leftarrow n$ en un grupo carbonilo en un entorno C_{2v}.

17.11 La línea A de la Fig. 17.47 es el espectro de fluorescencia de la benzofenona en disolución sólida de etanol a bajas temperaturas, obtenido cuando se ilumina la muestra con luz de 360 nm. ¿Qué se puede decir acerca de los niveles de energía vibracional del grupo carbonilo (a) en su estado electrónico fundamental, (b) en su estado electrónico excitado? Cuando se ilumina el naftaleno con luz de 360 nm, no absorbe pero la línea B de la gráfica es el espectro de fosforescencia de una disolución sólida de una mezcla de naftaleno y benzofenona en etanol; ahora se puede detectar una componente de fluorescencia del naftaleno. Justificar esta observación.

17.12 El espectro de fluorescencia del vapor de antraceno muestra una serie de picos de intensidad creciente con máximos individuales a 440 nm, 410 nm, 390 nm y 370 nm, seguidos por una brusca conmutación a longitudes de onda inferiores. El espectro de absorción aumenta bruscamente desde cero hasta un máximo a 360 nm con una cola de picos de intensidad decreciente a 345 nm, 330 nm y 305 nm. Justificar estas observaciones.

17.13 Suponga al lector que es un químico de colorantes al que se le ha pedido que intensifique el color de cierto colorante sin cambiar el tipo de compuesto, y que el colorante en cuestión es un polieno. ¿Alargaría o acortaría la cadena? ¿La modificación de la cadena desplazaría el color aparente del colorante hacia el rojo o hacia el azul?

17.14 Una medida de la intensidad de una transición de frecuencia ν es la fuerza del oscilador, f, definida como

$$f = \frac{8\pi^2 m_e \nu |\boldsymbol{\mu}_{fi}|^2}{3he^2}$$

Considerar un electrón de un átomo que está oscilando armónicamente en una dirección (la versión tridimensional de este modelo se utilizó en los primeros intentos para describir la estructura electrónica). Las funciones de onda de este electrón son las de la Tabla 12.1. Demostrar que la fuerza del oscilador para la transición de este electrón a partir de su estado fundamental es exactamente $\frac{1}{3}$.

17.15 Estimar la fuerza del oscilador (ver Problema 17.14) de una transición de transferencia de carga planteada como la migración de un

electrón desde un orbital 1*s* de un átomo de hidrógeno a otro orbital 1*s* de otro átomo de hidrógeno situado a una distancia *R*. Aproximar el momento de transición a $-eRS$, siendo *S* la integral de solapamiento de los dos orbitales. Expresar la fuerza del oscilador como una función de *R* utilizando para *S* la curva de la Fig. 14.31. ¿Por qué tiende a cero la fuerza a medida que *R* se aproxima a 0 y a infinito?

Problemas adicionales propuestos por Carmen Giunta y Charles Trapp

17.16 A partir de la Fig. 17.25 estimar la máxima potencia láser que se puede obtener con un cristal de rubí de 5.0 cm de longitud y 0.50 cm de diámetro con un pulso de 100 ns de duración. El "rubí rosa" contiene alrededor de un 0.050 % de Cr^{3+} y la densidad del Al_2O_3 es 3.97 g cm^{-3}. Suponer que la radiación emitida es lo suficientemente intensa como para arrancar a todos los iones de cromo de su estado fundamental a una velocidad mayor a la que descienden de nuevo a su estado fundamental.

17.17 J.G. Dojahn, E.C.M. Chen y W.E. Wentworth [*J. Phys. Chem.* **100**, 9649 (1996)] caracterizaron las curvas de energía potencial del estado fundamental y de los estados electrónicos excitados de aniones diatómicos homonucleares de halógenos. Estos aniones tienen un estado fundamental $^2\Sigma_u^+$ y los estados excitados $^2\Pi_g$, $^2\Pi_u$ y $^2\Sigma_g^+$. ¿A cuál de los estados excitados están permitidas las transiciones por absorción de fotones? Justificarlo.

17.18 M. Schwell, H.-W. Jochims, B. Wassermann, U. Rockland, R. Flesch y E. Rühl [*J. Phys. Chem* **100**, 10070 (1996)] midieron las energías de ionización del Cl_2O_2 mediante espectroscopia fotoelectrónica, detectando los fragmentos ionizados con un espectrómetro de masas. A partir de sus datos se puede deducir que la entalpía de ionización del Cl_2O_2 es 11.05 eV y que la entalpía de la ionización disociativa $Cl_2O_2 \rightarrow Cl + OClO^+ + e^-$ es 10.95 eV. Utilizaron esta información para deducir algunos aspectos de la estructura del Cl_2O_2. Estudios mediante ordenador han sugerido que el isómero de menor energía es ClOOCl, pero que el $ClClO_2$ (C_{2v}) y el ClOClO no están a una energía muy superior. El Cl_2O_2 de la etapa de fotoionización es el isómero de menor energía, cualquiera que sea su estructura, siendo su entalpía de formación +133 kJ mol^{-1}. El Cl_2O_2 de la etapa de ionización disociativa es improbable que sea el ClOOCl, ya que el producto sólo podría derivar de este isómero mediante una reordenación sustancial. Sabiendo que $\Delta_f H^{\ominus}$ ($OClO^+$) = +1096 kJ mol^{-1} y $\Delta_f H^{\ominus}$ (e^-) = 0, determinar si el Cl_2O_2 de la ionización disociativa es el mismo que el de la fotoionización. Si son diferentes, ¿cuánto mayor es $\Delta_f H^{\ominus}$? ¿Contradicen o no estos resultados los obtenidos mediante ordenador?

17.19 G.C.G. Wachewsky, R. Horansky y V. Vaida [*J. Phys. Chem* **100**, 11559 (1996)] estudiaron el espectro de absorción UV del CH_3I, una especie de interés en la química del ozono en la estratosfera. Hallaron que el coeficiente de absorción integrado dependía de la temperatura y de la presión de una forma inconsistente con cambios estructurales internos de moléculas de CH_3I aisladas; plantearon que el comportamiento era debido a la dimerización de una fracción importante de CH_3I, proceso que dependería de forma natural de la temperatura y de la presión. (a) Calcular el coeficiente de absorción integrado bajo una forma triangular en el intervalo entre 31 250 y 34 483 cm^{-1} y con un coeficiente de absorción máximo de 150 L mol^{-1} cm^{-1} a 31 250 cm^{-1}. (b) Suponer que un 1 % de las unidades de CH_3I de una muestra a 2.4 Torr y 373 K están en forma de dímero. Calcular la absorbancia esperada a 31 250 cm^{-1} en una celda de 12.0 cm. (c) Suponer que un 18 % de las unidades de CH_3I de una muestra a 100 Torr y 373 K están en forma de dímero. Calcular la absorbancia esperada a 31 250 cm^{-1} en una celda de 12.0 cm; calcular el coeficiente de absorción molar que se obtendría a partir de esta absorbancia si no se considerara la dimerización.

17.20 La abundancia de ozono se mide normalmente a partir de medidas de absorción UV y se suele expresar en unidades Dobson (DU): 1 DU es equivalente a una capa de ozono de 10^{-3} cm de grosor a 1 atm y 0°C. Calcular la absorbancia esperada de radiación UV a 300 nm para una abundancia de ozono de 300 DU (un valor usual) y 100 DU (valor alcanzado durante la disminución estacional en la Antártida), sabiendo que el coeficiente de absorción molar es 476 L mol^{-1} cm^{-1}.

17.21 El ozono absorbe radiación ultravioleta en una zona del espectro electromagnético que es lo suficientemente energética como para romper el DNA en organismos biológicos y que no es absorbida por ningún otro constituyente atmosférico abundante. Este rango espectral, denominado UV-B, va desde longitudes de onda de unos 290 nm a 320 nm. El coeficiente de extinción molar del ozono en este intervalo está recogido en la siguiente tabla [W.B. DeMore, S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb y M.J. Molina, *Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling: Evaluation Number 11*, JPL Publication 94-26 (1994)].

λ/nm	292.0	296.3	300.8	305.4	310.1	315.0	320.0
ε/(L mol^{-1} cm^{-1})	1512	865	477	257	135.9	69.5	34.5

Calcular mediante ordenador el coeficiente de absorción integrado del ozono en el intervalo 290-320 nm. (*Sugerencia*: $\varepsilon(\tilde{\nu})$ se puede ajustar bastante bien a una función exponencial.)

17.22 Uno de los métodos principales para obtener el espectro electrónico de radicales inestables es estudiar el espectro de los cometas, que son esencialmente espectros de radicales. Muchos espectros de radicales se han encontrado en los cometas, incluyendo el debido al CN. Los radicales se generan en los cometas debido a la absorción por parte de sus compuestos originales de la radiación solar del ultravioleta lejano. En consecuencia, la luz solar de longitud de onda larga excita su fluorescencia. Los espectros del cometa Hale-Bopp (C/1995 O1) han sido objeto de muchos estudios recientes. Uno de estos estudios es el de R.M. Wagner y D.G. Schleicher [*Science* **275**, 1918 (1997)] sobre el espectro de fluorescencia del CN en el coma del Hale-Bopp, en el que los autores determinan la distribución espacial y la velocidad de producción de CN en el coma. La banda vibracional (0-0) está centrada en 387.6 nm y la banda más débil (1-1) con una intensidad relativa de 0.1 está centrada en 386.4 nm. Se sabe que las cabezas de banda para (0-0) y (0-1) están en 388.3 y 421.6 nm, respectivamente. A partir de estos datos, calcular la energía del estado excitado S_1 respecto a la del estado fundamental S_0, los números de ondas vibracionales, la diferencia entre los números de ondas vibracionales de los dos estados y las poblaciones relativas de los niveles vibracionales $v = 0$ y $v = 1$ del estado S_1. Se sabe que sólo ocho niveles rotacionales del estado S_1 están poblados. ¿Está de acuerdo esta afirmación con la temperatura efectiva del estado S_1?

18 Espectroscopia 3: resonancia magnética

Resonancia magnética nuclear

18.1 Momentos magnéticos nucleares

18.2 Energías de los núcleos en campos magnéticos

18.3 Desplazamiento químico

18.4 Estructura fina

Técnicas de pulsos en NMR

18.5 El vector magnetización

18.6 Anchuras de línea y velocidad de los procesos

18.7 El efecto Overhauser nuclear

18.8 NMR bidimensional

18.9 NMR de estado sólido

Resonancia de spin electrónico

18.10 El factor g

18.11 Estructura hiperfina

Ideas clave

Lecturas adicionales

Ejercicios

Problemas

Uno de los métodos espectroscópicos más utilizados en química se basa en el concepto clásico de resonancia. Este capítulo se inicia con la introducción de la resonancia magnética nuclear convencional, que muestra cómo afectan el entorno electrónico y la presencia de núcleos magnéticos próximos a la frecuencia de resonancia de un núcleo magnético dado. Posteriormente se introducen las versiones modernas de NMR, basadas en la utilización de pulsos de radiación electromagnética y en el procesamiento de las señales resultantes mediante técnicas de transformada de Fourier. Las técnicas experimentales para la resonancia de spin electrónico son parecidas a las empleadas en las primeras NMR. Sin embargo, la información obtenida es muy útil para la determinación de las propiedades de los radicales y de los complejos de los metales d.

Si dos péndulos comparten un soporte ligeramente flexible y uno de ellos se pone en movimiento, el otro se ve forzado a oscilar por el movimiento del eje común. En consecuencia, la energía fluye entre los dos péndulos, de forma que la transferencia de energía más eficaz se produce cuando las frecuencias de los dos péndulos son idénticas. El estado de acoplamiento eficaz alcanzado cuando las frecuencias de los dos osciladores son idénticas se denomina **resonancia**.

La resonancia es la base de un gran número de fenómenos cotidianos, como la respuesta de las radios a las oscilaciones débiles de los campos electromagnéticos generados por un transmisor distante. En este capítulo estudiaremos algunas aplicaciones espectroscópicas que, tal como fueron desarrolladas originalmente (en algunos casos, aún en desarrollo), se basan de la interacción de un conjunto de niveles de energía con una fuente de radiación monocromática y de la observación de la absorción intensa que se origina cuando se produce la resonancia.

Resonancia magnética nuclear

La base de un experimento de resonancia magnetica nuclear (NMR) es la absorción resonante de radiación de radiofrecuencia por un núcleo expuesto a un campo magnético. Los espectros de NMR pueden llegar a ser muy complejos, pero son muy útiles en química debido a la gran cantidad de información estructural que contienen. Un núcleo magnético es una sonda muy sensible y no destructiva de la estructura electrónica de su entorno.

18.1 Momentos magnéticos nucleares

Muchos núcleos poseen un momento de spin angular. Un núcleo con número cuántico de spin I (una propiedad característica de un núcleo y que puede ser entero o semientero, pero nunca negativo) tiene las propiedades siguientes:

1. Un momento angular de magnitud $\{I(I+1)\}^{1/2}\hbar$.
2. Una componente del momento angular $m_I\hbar$ sobre un eje arbitrario, donde $m_I = I, I-1, \ldots, -I$.
3. Si $I > 0$, un momento magnético con un módulo constante y una orientación determinada por el valor de m_I.

Decir que un núcleo tiene un momento magnético significa que, de alguna manera, se comporta como un pequeño imán.

Según la segunda propiedad, el spin, y por consiguiente el momento magnético de un núcleo, puede tener $2I + 1$ orientaciones diferentes relativas a un eje. Un protón tiene $I = \frac{1}{2}$ y su spin puede adoptar dos orientaciones cualesquiera; un núcleo de ^{14}N tiene $I = 1$ y su spin puede adoptar alguna de las tres orientaciones. En este capítulo consideraremos esencialmente **núcleos de spin** $\frac{1}{2}$, que son núcleos con $I = \frac{1}{2}$, aunque la NMR es aplicable a cualquier núcleo con spin diferente de cero. Además de los protones, que son los núcleos más estudiados por NMR, otros núcleos con spin $\frac{1}{2}$ son los de ^{13}C, ^{19}F y ^{31}P. El estado con $m_I = +\frac{1}{2}$ ($\uparrow$) se denomina α y el estado con $m_I = -\frac{1}{2}$ ($\downarrow$) se denomina β. Es importante señalar que dos núcleos muy comunes, ^{12}C y ^{16}O, tienen spin cero y, por consiguiente, momento magnético cero, por lo que son invisibles en resonancia magnética.

18.2 Energías de los núcleos en campos magnéticos

El momento magnético nuclear de un núcleo se denomina $\boldsymbol{\mu}$. La componente del momento nuclear magnético según el eje de las z, μ_z, es proporcional a la componente del momento angular de spin en dicho eje, $m_I\hbar$, por lo que

$$\mu_z = \gamma\hbar m_I \qquad (1)$$

Al coeficiente de proporcionalidad γ se le conoce con el nombre de **razón giromagnética** del núcleo y es una magnitud que se puede determinar experimentalmete (Tabla 18.1). Algunas veces el momento magnético se expresa en función del **factor nuclear** g, g_I, y del **magnetón nuclear**, μ_N, a partir de

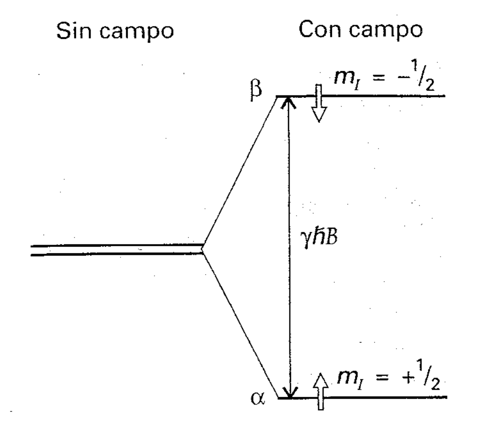
$$\gamma\hbar = g_I\mu_N \qquad \mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} = 5.051 \times 10^{-27}\ \mathrm{J\ T^{-1}} \qquad (2)$$

donde m_p es la masa del protón. Los factores nucleares g son números del orden de 1 (Tabla 18.1): valores positivos de g_I y de γ corresponden a un momento magnético que es paralelo al spin; valores negativos indican que el momento magnético y el spin son antiparalelos. El magnetón nuclear es unas 2000 veces más pequeño que el magnetón de Bohr, por lo que los momentos magnéticos nucleares serán alrededor de 2000 veces más débiles que el momento magnético de spin del electrón.

Tabla 18.1* Propiedades del spin nuclear

Núcleo	Abundancia natural/%	Spin I	factor g, g_I	$\gamma/(10^7\ \mathrm{T^{-1}\ s^{-1}})$
^{1}n		$\frac{1}{2}$	−3.826	−18.32
^{1}H	99.98	$\frac{1}{2}$	5.586	26.75
^{2}H	0.02	1	0.857	4.10
^{13}C	1.11	$\frac{1}{2}$	1.405	6.73
^{14}N	99.64	1	0.404	1.93

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos* al final del volumen. Nótese que $\gamma = g_I\mu_N/\hbar$.



18.1 Niveles de energía de spin nuclear de un núcleo de spin $\frac{1}{2}$ (por ejemplo, ^1H o ^{13}C) en un campo magnético. La resonancia tiene lugar cuando la diferencia de energía entre los niveles coincide con la energía de los fotones del campo electromagnético.

(a) El experimento de resonancia básico

Cada valor de m_I corresponde a distintas orientaciones del spin nuclear y, por tanto, también del momento magnético nuclear. En un campo magnético $\mathcal{B}$ en la dirección z, las $2I + 1$ orientaciones del núcleo tienen energías distintas que vienen dadas por

$$E_{m_I} = -\mu_z\mathcal{B} = -\gamma\hbar\mathcal{B}m_I \tag{3}$$

A menudo, estas energías se expresan en función de la **frecuencia de Larmor**, ν_L:

$$E_{m_I} = -m_I h\nu_L \qquad \nu_L = \frac{\gamma\mathcal{B}}{2\pi} \tag{4}$$

Cuanto más intenso es el campo magnético, mayor es la frecuencia de Larmor. Para los protones, un campo de 12 T corresponde a una frecuencia de Larmor de 500 MHz.

La diferencia de energías entre dos estados de núcleos de spin $\frac{1}{2}$ es

$$\Delta E = E_\beta - E_\alpha = \tfrac{1}{2}\gamma\hbar\mathcal{B} - (-\tfrac{1}{2}\gamma\hbar\mathcal{B}) = \gamma\hbar\mathcal{B} = h\nu_L \tag{5}$$

Para la mayoría de los núcleos γ es positiva. En tales casos, los estados β están por encima de los estados α y existe un número ligeramente mayor de spines α que de spines β. Cuando se expone la muestra a una radiación de frecuencia ν, la diferencia de energías entra en resonancia con la radiación cuando se satisface la **condición de resonancia** (Fig. 18.1):

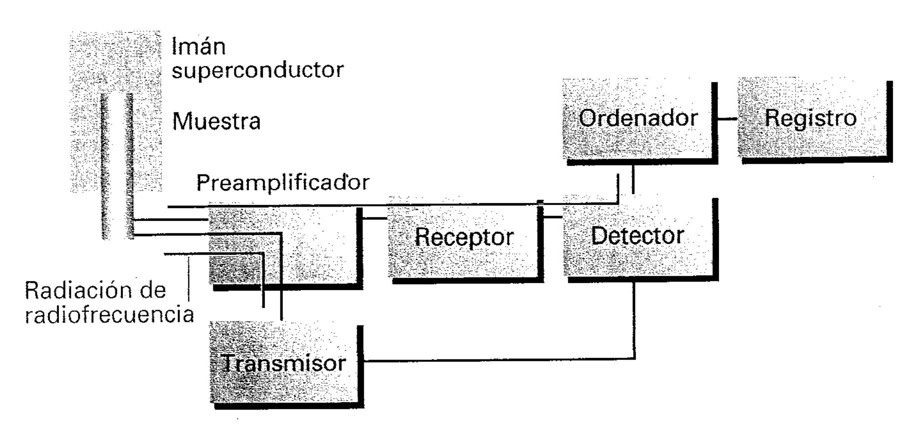
$$h\nu = \gamma\hbar\mathcal{B} = h\nu_L \tag{6}$$

Esto es, se produce resonancia cuando $\nu = \nu_L$. Durante la resonancia existe un fuerte acoplamiento entre los spines nucleares y la radiación, produciéndose una absorción intensa a medida que los spines realizan la transición $\alpha \rightarrow \beta$. A 12 T, los protones entran en resonancia a unos 500 MHz (la frecuencia de Larmor del campo magnético).

(b) La técnica

En su forma más simple, la **resonancia magnética nuclear** (NMR) es una técnica que permite el estudio de las propiedades de moléculas que contienen núcleos magnéticos, aplicando un campo magnético y observando la frecuencia del campo electromagnético resonante. Las frecuencias de Larmor de los núcleos para los campos que se utilizan normalmente corresponden a la zona de radiofrecuencias del espectro electromagnético, por lo que NMR es una técnica de radiofrecuencia.

Un espectrómetro de NMR consta de un imán que puede generar un campo uniforme e intenso y de las adecuadas fuentes de radiación electromagnética de radiofrecuencia. En los instrumentos más sencillos el campo magnético está generado por un imán permanente. Para estudios más elaborados, se utiliza un imán superconductor capaz de generar campos del orden de 2 T o más intensos (Fig. 18.2). La muestra se introduce en una cámara cilíndrica del imán, que en algunos casos se hace girar rápidamente para evitar las



18.2 Esquema de un espectrómetro de NMR típico. La unión entre el transmisor y el detector indica que la alta frecuencia del transmisor se resta de la señal captada de alta frecuencia para dar una señal de baja frecuencia que se procesa.

inhomogeneidades magnéticas. Sin embargo, hacer girar la muestra es una fuente de ruido, por lo que se tiende a evitar. Aunque el imán superconductor trabaja a temperaturas de helio líquido (4 K), la muestra normalmente está a temperatura ambiente.

La utilización de campos magnéticos intensos presenta algunas ventajas, siendo la más importante que se simplifica la forma del espectro y se hace más simple su interpretación. Una ventaja adicional es que la velocidad de consumo de energía por parte de la muestra es mayor si el campo es intenso. Existen dos contribuciones a este incremento. Una es debida a la mayor diferencia de poblaciones entre los estados de spin inferior y superior para campos intensos, ya que la diferencia de poblaciones es aproximadamente proporcional a $\mathcal{B}$. La segunda es debida a la mayor energía de cada fotón absorbido, que es también proporcional a $\mathcal{B}$, de manera que la señal global es proporcional a $\mathcal{B}^2$.

Justificación 18.1

De acuerdo con la distribución de Boltzmann, la relación de poblaciones es

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\Delta E/kT} \approx 1 - \frac{\Delta E}{kT}$$

de donde

$$\frac{N_\alpha - N_\beta}{N_\alpha + N_\beta} \approx \frac{\Delta E}{2kT} = \frac{\gamma\hbar\mathcal{B}}{2kT}$$

indicando que la diferencia de poblaciones es proporcional a $\mathcal{B}$. La energía del fotón absorbido cuando un núcleo experimenta una transición desde su estado inferior al superior es $h\nu$; cuando se produce la resonancia, $\nu = \nu_L$ y ν_L es proporcional a $\mathcal{B}$. Por tanto, cada fotón en resonancia tiene una energía proporcional a $\mathcal{B}$. La velocidad neta de absorción de energía es proporcional a la diferencia de poblaciones multiplicada por la energía de cada absorción (la energía del fotón) y, por tanto, la velocidad neta global es proporcional a $\mathcal{B}^2$.

18.3 Desplazamiento químico

Los momentos magnéticos nucleares interaccionan con el campo magnético *local*. El campo local puede ser diferente del aplicado porque éste induce un momento angular orbital electrónico (es decir, la circulación de corrientes electrónicas) que genera un pequeño campo magnético adicional, $\delta\mathcal{B}$, en los núcleos. Este campo adicional es proporcional al aplicado y se suele escribir

$$\delta\mathcal{B} = -\sigma\mathcal{B} \qquad (7)$$

donde la magnitud adimensional σ se denomina **constante de apantallamiento** del núcleo (normalmente σ es positiva, aunque puede ser negativa). La capacidad del campo aplicado de inducir una corriente electrónica en la molécula y la intensidad del campo magnético local resultante experimentado por el núcleo dependen de las características de la estructura electrónica en las cercanías del núcleo magnético de interés, de manera que núcleos en grupos químicos distintos tienen constantes de apantallamiento diferentes. El cálculo de los valores reales de las constantes de apantallamiento es muy difícil pero, dado que las tendencias están bien establecidas, nos centraremos en ellas.

(a) La escala δ de los desplazamientos químicos

Dado que el campo local total viene dado por

$$\mathcal{B}_{loc} = \mathcal{B} + \delta\mathcal{B} = (1 - \sigma)\mathcal{B} \qquad (8)$$

la frecuencia de Larmor es

$$\nu_L = \frac{\gamma \mathcal{B}_{loc}}{2\pi} = (1 - \sigma)\,\frac{\gamma \mathcal{B}}{2\pi} \qquad (9)$$

Esta frecuencia es distinta para núcleos en entornos diferentes y, por tanto, núcleos distintos, incluso del mismo elemento, entran en resonancia a frecuencias diferentes.

Por convenio, las frecuencias de resonancia se expresan en función de una magnitud empírica denominada **desplazamiento químico**, que está relacionada con la diferencia entre la frecuencia de resonancia del núcleo considerado, ν, y la de un estándar de referencia, ν°:

$$\delta = \frac{\nu - \nu^\circ}{\nu^\circ} \times 10^6 \qquad [10]$$

El estándar para protones es la resonancia de los protones del tetrametilsilano [$Si(CH_3)_4$, normalmente indicado como TMS] que está repleto de protones y que se disuelve sin reacción en muchos líquidos. Para otros núcleos se utilizan otras referencias. Para el ^{13}C, la frecuencia de referencia es la de resonancia del ^{13}C en el TMS; para el ^{31}P es la de resonancia del ^{31}P en H_3PO_4 (aq) del 85 %. La ventaja de la escala δ es que los desplazamientos en esta escala son independientes del campo aplicado (ya que tanto el numerador como el denominador son proporcionales al campo aplicado).

Ilustración

Un núcleo con δ = 1.00 (que se expresa a menudo, aunque de forma innecesaria, como 1.00 ppm debido al 10^6 en la definición de δ) en un espectrómetro que trabaja a 500 MHz tendrá un desplazamiento relativo a la referencia de

$$\nu - \nu^\circ = (500\ \text{MHz}) \times (1.00) \times 10^{-6} = 500\ \text{Hz}$$

En un espectrómetro que operara a 100 MHz, el desplazamiento relativo a la referencia sería sólo de 100 Hz.

La relación entre δ y σ se obtiene sustituyendo la Ec. 8 en la Ec. 10:

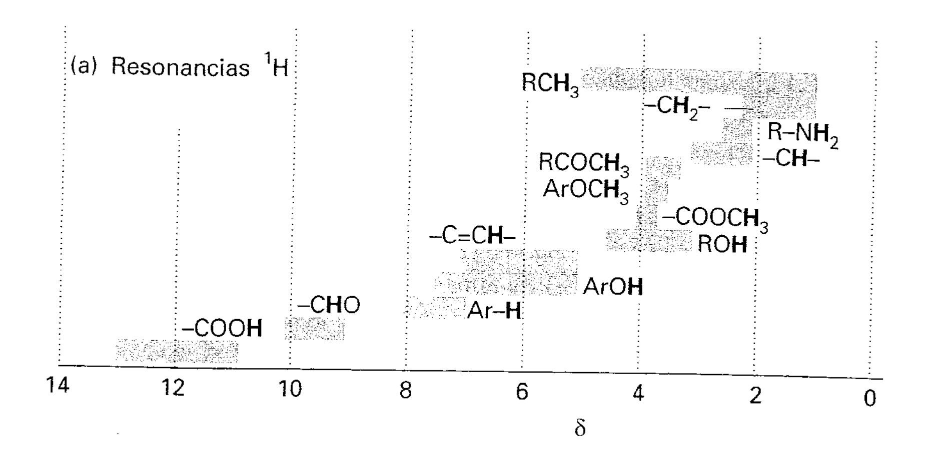
$$\delta = \frac{(1-\sigma)\mathcal{B} - (1-\sigma^\circ)\mathcal{B}}{(1-\sigma^\circ)\mathcal{B}} \times 10^6 = \frac{\sigma^\circ - \sigma}{1-\sigma^\circ} \times 10^6 \approx (\sigma^\circ - \sigma) \times 10^6 \qquad (11)$$

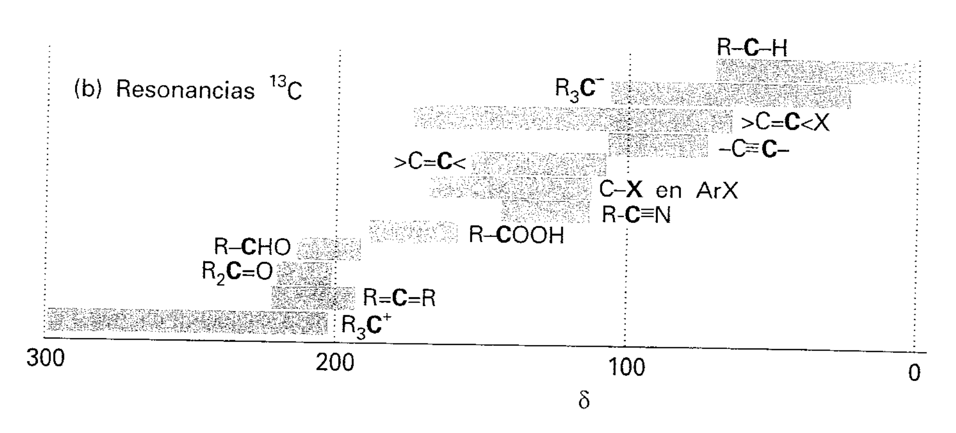
A medida que el apantallamiento σ disminuye, δ *aumenta*. Por tanto, se dice que los núcleos con desplazamientos químicos grandes están fuertemente **desapantallados**. La Figura 18.3 muestra algunos desplazamientos químicos usuales. Como se puede ver en ella, los núcleos de elementos distintos tienen intervalos de desplazamientos químicos muy diferentes. Los intervalos muestran la gran variedad de entornos electrónicos de los núcleos en las moléculas.

Por convenio, los espectros NMR se registran con δ creciente hacia la izquierda. En consecuencia, para un campo magnético determinado, la frecuencia de Larmor también aumenta de derecha a izquierda. En un espectrómetro de onda continua (CW), en el que se mantiene constante la radiofrecuencia y se va variando el campo magnético (un "experimento de barrido de campo"), el espectro se registra con el campo magnético creciente de izquierda a derecha: un núcleo con un desplazamiento químico pequeño experimenta un campo magnético local relativamente bajo, de manera que necesita un campo magnético externo más intenso para entrar en resonancia con el campo de radiofrecuencias. En consecuencia, el extremo derecho del espectro (desplazamientos químicos pequeños) se suele denominar "zona de campos altos" del espectro.

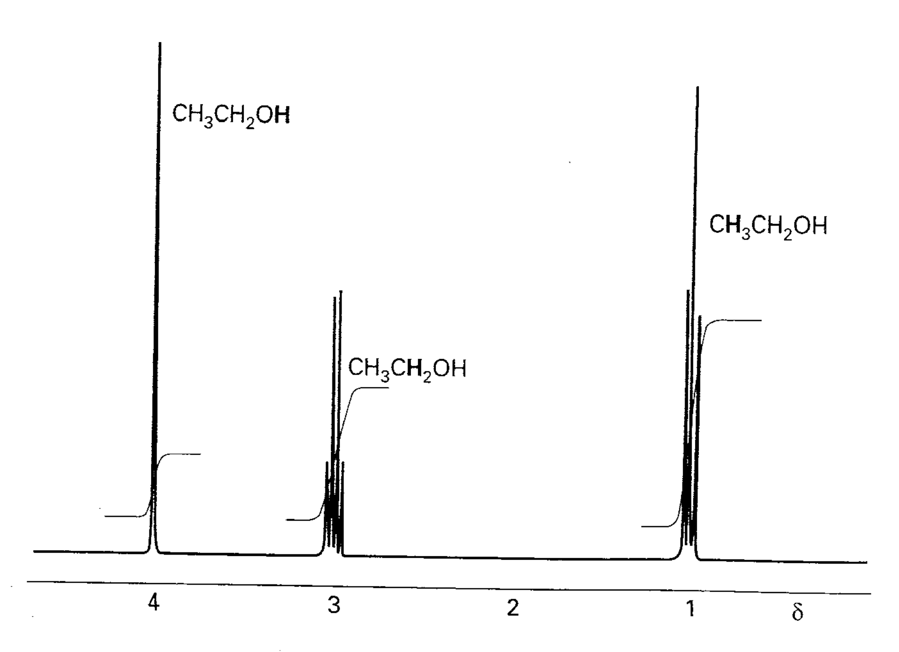
(b) Resonancia de diferentes grupos de núcleos

La existencia de un desplazamiento químico justifica las características generales del espectro del etanol de la Figura 18.4. Los protones del CH_3 forman un grupo de núcleos con $\delta \approx 1$. Los dos protones del CH_2 están en una zona distinta de la molécula, experimentan un campo





18.3 Intervalos de desplazamientos químicos usuales para (a) resonancia de ^1H y (b) resonancia de ^{13}C.



18.4 Espectro ^1H-NMR del etanol. Las letras en negrita identifican los protones que originan el pico de resonancia y la curva con forma de escalón es la señal integrada.

magnético local distinto y entran en resonancia a $\delta \approx 3$. Finalmente, el protón del OH está en otro entorno y tiene un desplazamiento químico $\delta \approx 4$. El valor creciente de δ (es decir, el aumento del desapantallamiento) es consistente con el poder de atracción de los electrones del átomo de O: reduce fuertemente la densidad electrónica del protón del OH haciendo que esté más desapantallado. Dado que los protones del metilo están más distantes, el O no reduce tanto su densidad electrónica y estos protones están menos desapantallados.

Las intensidades relativas de la señal (las áreas bajo las líneas de absorción) se pueden utilizar para distinguir qué grupo de líneas corresponde a los diferentes grupos químicos. El cálculo del área existente bajo una línea de absorción constituye la **integración** de la señal (igual que cualquier área bajo una curva, se puede determinar mediante integración matemática). Los espectrómetros pueden integrar la absorción de forma automática (como se indica en la Fig. 18.4). Para el etanol, las intensidades de los diferentes grupos guardan la relación 3 : 2 : 1 porque hay tres protones CH_3, dos protones CH_2 y uno protón OH en cada molécula. La determinación del número de núcleos magnéticos así como la de sus desplazamientos químicos, es muy útil para la identificación de un compuesto en una muestra.

(c) Origen de las constantes de apantallamiento

El cálculo de las constantes de apantallamiento es muy complejo, incluso para moléculas pequeñas, dado que requiere información detallada de la distribución de la densidad electrónica, tanto en el estado fundamental como en los estados excitados, y de las energías de excitación de la molécula. Se ha conseguido algún éxito en el cálculo para moléculas diatómicas y moléculas poliatómicas pequeñas como las de H_2O y CH_4, pero para moléculas mayores es mucho más difícil. Sin embargo, se ha recopilado una gran cantidad de información empírica acerca de una gran variedad de contribuciones a los desplazamientos químicos en moléculas grandes, que se ha utilizado para comprender e interpretar diferentes observaciones de una forma razonablemente sistemática.

La aproximación empírica supone que la constante de apantallamiento observada es la suma de tres contribuciones:

$$\sigma = \sigma(\text{local}) + \sigma(\text{vecinos}) + \sigma(\text{disolvente}) \tag{12}$$

La **contribución local**, σ(local), es esencialmente la contribución de los electrones del átomo que contiene el grupo en cuestión. La **contribución de grupos vecinos**, σ(vecinos), es la de los grupos de átomos que forman el resto de la molécula y la **contribución del disolvente**, σ(disolvente), es la contribución de las moléculas de disolvente.

(d) La contribución local

Es útil suponer que la contribución local a la constante de apantallamiento es la suma de una **contribución diamagnética** positiva, σ_d, y de una **contribución paramagnética** negativa, σ_p:

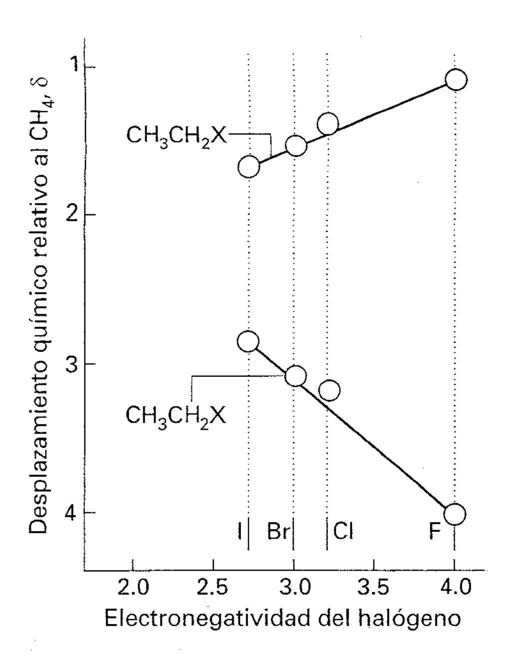
$$\sigma(\text{local}) = \sigma_d + \sigma_p \tag{13}$$

La contribución local total es positiva si predomina la contribución diamagnética y negativa si predomina la paramagnética.

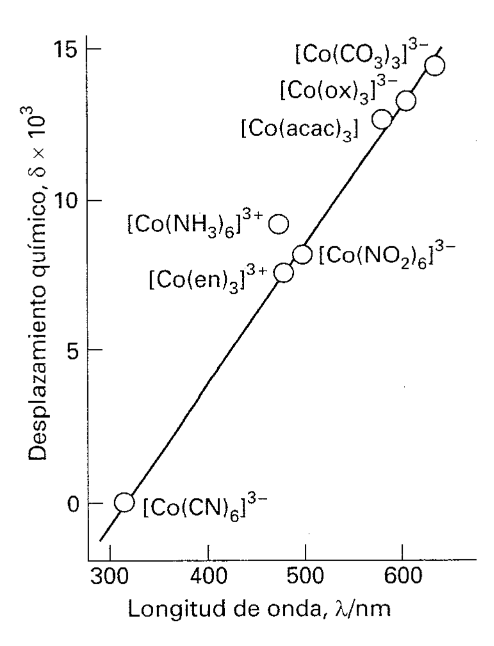
La contribución diamagnética es debida a la capacidad del campo externo de generar una circulación de carga en la distribución electrónica del estado fundamental del átomo. La circulación genera un campo magnético opuesto al externo y apantalla al núcleo. La magnitud de σ_d depende de la densidad de electrones cerca del núcleo y se puede calcular utilizando la **fórmula de Lamb**:

$$\sigma_d = \frac{e^2 \mu_0}{12\pi m_e} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle \tag{14}$$

donde μ_0 es la permeabilidad del vacío (una constante fundamental, ver guardas anteriores) y r la distancia entre el núcleo y el electrón.



18.5 Variación del apantallamiento químico con la electronegatividad. Los desplazamientos de los protones del metileno están de acuerdo con el comportamiento esperado al aumentar la electronegatividad. Sin embargo, demostrando que los desplazamientos químicos son fenómenos sutiles, el comportamiento de los protones del metil es opuesto al esperado. Para estos protones existe otra contribución dominante (la anisotropía magnética de los enlaces C-H y C-X).



18.6 Correlación entre desplazamientos químicos relativos al $[Co(CN)_6]^{3-}$ y el parámetro de campo de ligando para complejos de cobalto. La longitud de onda es la de la transición de menor energía (y $\Delta \propto 1/\lambda$, aproximadamente). Datos de R. Freeman, G.R. Murray y R.E. Richards, *Proc. Roy. Soc.* A242, 455 (1957).

Ejemplo 18.1 Utilización de la fórmula de Lamb

Calcular la constante de apantallamiento del protón de un átomo de H libre.

Método Para utilizar la fórmula de Lamb es necesario calcular el valor esperado de $1/r$ para el orbital 1*s* del hidrógeno. Las funciones de onda se encuentran en la Tabla 13.1 y en el Ejemplo 11.6 se proporciona una integral que resulta útil.

Respuesta Dado que $d\tau = r^2\,dr\,\text{sen}\,\theta\,d\theta\,d\phi$, se puede escribir

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \int \frac{\psi^* \psi}{r}\,d\tau = \frac{1}{\pi a_0^3}\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \text{sen}\,\theta\,d\theta \int_0^{\infty} r e^{-2r/a_0}\,dr$$

$$= \frac{4}{a_0^3}\int_0^{\infty} r e^{-2r/a_0}\,dr = \frac{1}{a_0}$$

Por tanto,

$$\sigma_d = \frac{e^2 \mu_0}{12\pi m_e a_0}$$

Con los valores de las constantes fundamentales de la guarda, se obtiene 1.78×10^{-5}.

Comentario La constante de apantallamiento es inversamente proporcional al radio de Bohr. Esta dependencia con la distancia se puede suponer debida al resultado clásico de que el momento magnético de una corriente circular es proporcional a su área (que para un átomo de hidrógeno es del orden de a_0^2) y que el campo magnético que genera en el núcleo es inversamente proporcional al cubo de esta distancia (a_0^3). Por tanto, el campo local es proporcional a $a_0^2 \times 1/a_0^3 = 1/a_0$.

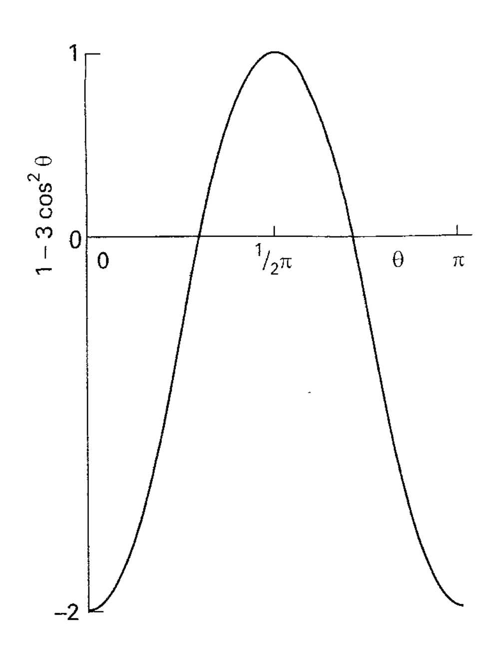
Autoevaluación 18.1 Calcular σ_d para un átomo hidrogenoide de número atómico Z.

$[\sigma_d = Z\sigma_d(\text{H})]$

La contribución diamagnética es la única que existe en átomos libres de capas cerradas. Es también la única contribución al apantallamiento local en distribuciones de carga que tienen simetría esférica o cilíndrica. Así, es la única contribución al apantallamiento local debida a los cores internos de los átomos, ya que los cores permanecen esféricos aunque el átomo sea un componente de una molécula y su distribución de electrones de valencia esté altamente distorsionada. La contribución diamagnética es prácticamente proporcional a la densidad de electrones del átomo que contiene el núcleo de interés. Por tanto, el apantallamiento disminuye si la densidad electrónica del átomo disminuye por efecto de un átomo electronegativo cercano. Tal reducción del apantallamiento significa un aumento del desapantallamiento y, por tanto, un aumento del desplazamiento químico δ a medida que aumenta la electronegatividad de un átomo vecino (Fig. 18.5). Es decir, a medida que la electronegatividad aumenta, δ disminuye.

La contribución paramagnética local, σ_p, surge de la capacidad del campo externo de forzar los electrones a circular a través de la molécula, utilizando los orbitales no ocupados en el estado fundamental. Es nula en átomos libres y también alrededor del eje de una molécula lineal (tal como el etino, HC≡CH) en la que los electrones pueden circular libremente y un campo externo a lo largo del eje internuclear es incapaz de introducirlos en otros orbitales.

La magnitud de la contribución paramagnética depende de la facilidad con la que el campo aplicado puede promover los electrones a orbitales desocupados. Por tanto, es inversamente proporcional a la separación de energía entre el orbital ocupado de mayor energía (HOMO) y el no ocupado de menor energía (LUMO) de la molécula, Δ. La intensidad del campo magnético generado por la circulación de carga resultante es inversamente pro-



18.7 Variación de la función $1 - 3\cos^2\theta$ con el ángulo θ.

porcional al cubo de la distancia entre el núcleo y la corriente que circula, de manera que el campo en el núcleo es proporcional a $\langle r^{-3}\rangle$. Por tanto, globalmente

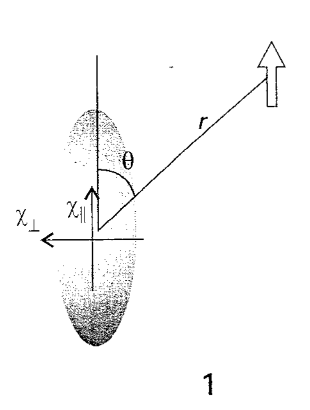
$$\sigma_p \propto -\frac{\langle r^{-3}\rangle}{\Delta} \tag{15}$$

Cabe esperar, pues, contribuciones paramagnéticas elevadas de átomos pequeños en moléculas con estados excitados cercanos. De hecho, la contribución paramagnética es la contribución local predominante para átomos distintos al hidrógeno. Las constantes de apantallamiento de los núcleos de los iones de metales *d* en complejos se correlacionan bastante bien con los datos espectroscópicos si se identifica Δ con el parámetro de desdoblamiento del campo del ligando (Fig. 18.6).

(e) Contribuciones de grupo vecinos

La contribución de grupos vecinos es debida a las corrientes inducidas en grupos de átomos cercanos. El efecto de cada tipo de corriente (diamagnética o paramagnética) es el de apantallar o desapantallar al núcleo, dependiendo de la posición del núcleo respecto al grupo vecino.

El campo externo origina corrientes en la distribución de electrones del grupo vecino, generando un momento magnético proporcional al campo aplicado; la constante de proporcionalidad es la susceptibilidad magnética, χ, del grupo.[1] Este momento magnético inducido genera un campo magnético en el núcleo de una intensidad que es inversamente proporcional al cubo de la distancia entre el núcleo y el grupo de átomos. El campo varía con la orientación de la molécula y su promedio no es nulo porque la susceptibilidad magnética también varía a medida que la molécula adopta orientaciones distintas respecto al campo externo. El resultado final es que la constante de apantallamiento depende de tres magnitudes: la diferencia entre las susceptibilidades magnéticas paralela y perpendicular al grupo (estamos suponiendo que el grupo tiene simetría cilíndrica), el ángulo θ entre el vector del núcleo magnético y el eje de simetría del grupo y la distancia *r* entre el núcleo y el grupo (**1**):

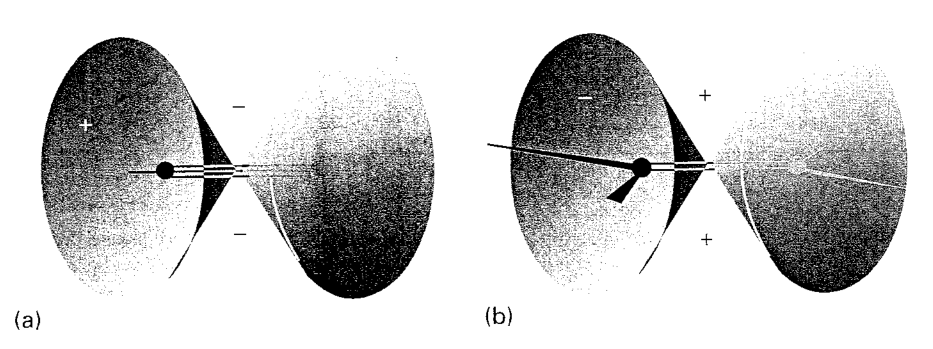


1

$$\sigma(\text{vecinos}) \propto (\chi_\parallel - \chi_\perp)\left(\frac{1 - 3\cos^2\theta}{r^3}\right) \tag{16}$$

Según esta expresión, la contribución del grupo vecino puede ser positiva o negativa, dependiendo de las magnitudes relativas de las dos susceptibilidades magnéticas y de la orientación relativa del núcleo. El último efecto es fácil de prever: si $54.7° < \theta < 125.3°$, $1 - 3\cos^2\theta$ es positivo y si no es negativo (Fig. 18.7).

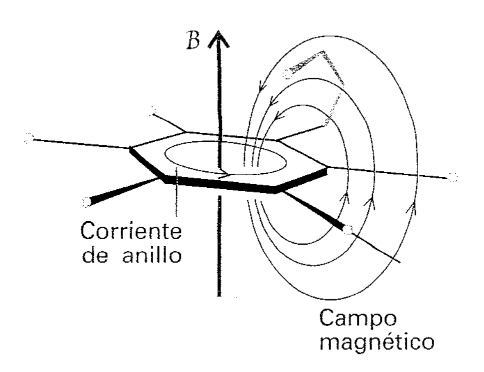
Un grupo —C≡C— es lineal y un campo externo paralelo al eje del grupo no puede inducir una corriente paramagnética.[2] La Figura 18.8 muestra el esquema de apantallamiento y desapantallamiento resultante de una corriente diamagnética. Los protones situados en el eje del grupo (como en el mismo etino) están apantallados, mientras que un protón situado perpendicularmente al enlace (como parte de una molécula más grande) está desapantalla-



18.8 Efecto del grupo vecino en NMR. (a) Los protones del HC≡CH están apantallados por las intensidades inducidas en el triple enlace, pero un protón perpendicular al enlace no está apantallado. (b) Para los protones cerca del C=C ocurre lo contrario, ya que el campo aplicado puede inducir una corriente paramagnética paralela al eje del doble enlace.

1 Las susceptibilidades magnéticas se introducen en la Sección 22.6.

2 Para una circulación alrededor del eje de la molécula, los electrones están en orbitales que son funciones propias del operador momento angular, l_z. Cuando el campo se aplica a lo largo de este eje genera una perturbación proporcional a Bl_z, que no puede mezclar estados excitados en sus propias funciones de onda.



18.9 Efectos de apantallamiento y no apantallamiento de la corriente de anillo inducida por un campo externo en el anillo de benceno . Los protones unidos al anillo no están apantallados, pero los unidos a un sustituyente que se proyecta por encima del anillo están apantallados.

do. Para protones cerca de un doble enlace C=C es cierto lo contrario, ya que en este grupo no lineal el campo externo, si es paralelo al eje, puede inducir una corriente paramagnética.

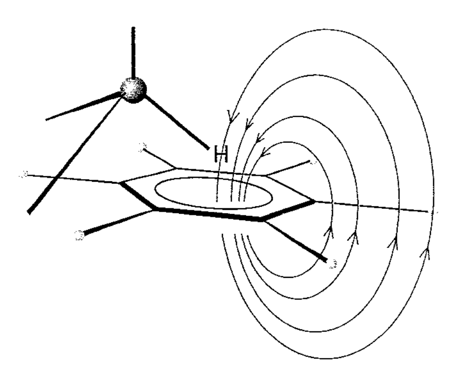
En los compuestos aromáticos se da un caso especial de influencia del grupo vecino. La gran anisotropía de la susceptibilidad magnética del anillo del benceno se asigna a la capacidad que tiene el campo para inducir una **corriente de anillo**, una circulación de electrones alrededor del anillo, cuando se aplica perpendicularmente al plano molecular. Los protones en el plano están desapantallados (Fig. 18.9), mientras que cualquier otro que esté por encima o por debajo del plano (formando parte de sustituyentes del anillo) está apantallado.

(f) La contribución del disolvente

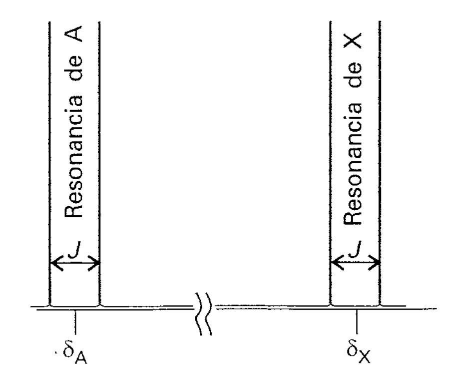
Un disolvente puede afectar de diferentes maneras al campo magnético local experimentado por un núcleo. Algunos de estos efectos son por las interacciones específicas entre el soluto y el disolvente (como formación de enlaces de hidrógeno y de otras formas de complejos ácido-base de Lewis). La susceptibilidad magnética de las moléculas de disolvente, sobre todo si son aromáticas, puede originar un campo magnético local. Además, si existen interacciones estéricas que comporten una pérdida específica de interacción entre una molécula de soluto y una de disolvente, los protones de la molécula de soluto pueden experimentar efectos de apantallamiento o de desapantallamiento, según su posición respecto a las moléculas de disolvente (Fig. 18.10). Los espectros NMR de especies que contienen protones con desplazamientos químicos muy distintos son más fáciles de interpretar que los que los tienen similares; por ello, la elección adecuada del disolvente ayuda a simplificar la forma y la interpretación de un espectro.

18.4 Estructura fina

El desdoblamiento de las resonancias de la Figura 18.4 en líneas individuales da lugar a la llamada **estructura fina** del espectro, que aparece debido a que cada núcleo magnético puede contribuir al campo local experimentado por otro núcleo y modificar sus frecuencias de resonancia. La intensidad de la interacción se expresa en función de la **constante de acoplamiento escalar**, J, que tiene unidades de hertz (Hz).[3] Las constantes de acoplamiento de spin son independientes de la intensidad del campo externo, ya que no dependen de la capacidad que tenga este campo para generar campos locales. Si la línea de resonancia de un determinado núcleo se desdobla por la influencia de un segundo núcleo, la línea de resonancia de este segundo núcleo se desdobla en la misma extensión por efecto del primero.



18.10 Un disolvente aromático (aquí el benceno) puede originar corrientes locales que apantallan o no apantallan un protón de una molécula de disolvente. En esta orientación relativa de disolvente y soluto, el protón de la molécula de soluto está apantallado.



18.11 Efecto del acoplamiento spin-spin en el espectro de AX. Cada resonancia se desdobla en dos líneas separadas en J. En ausencia de acoplamiento spin-spin, los pares de resonancia están centrados en los desplazamientos químicos de los protones.

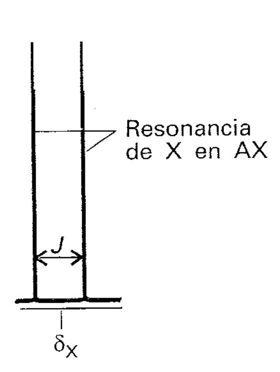
3 La constante de acoplamiento escalar recibe este nombre porque la interacción que describe es proporcional al producto escalar de dos spines que interaccionan: $E \propto \boldsymbol{I}_1 \cdot \boldsymbol{I}_2$. La constante de proporcionalidad en esta expresión es J. (De hecho, es $hJ/\hbar^2$, porque cada momento angular es proporcional a $\hbar$.)

(a) Patrones de acoplamiento

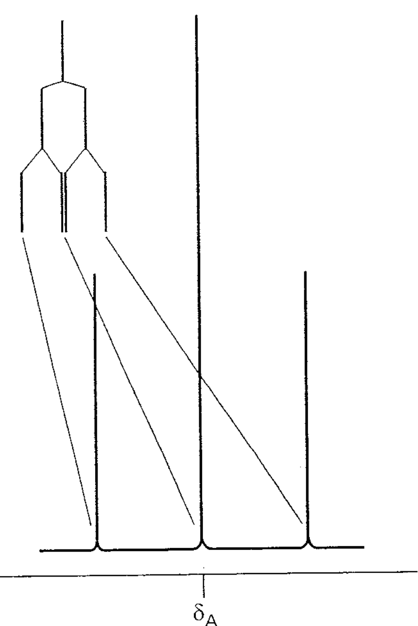
En NMR, para identificar núcleos con desplazamientos químicos muy diferentes se utilizan letras muy separadas en el alfabeto (normalmente A y X); las letras cercanas (como A y B) se utilizan para núcleos con desplazamientos químicos similares. Consideraremos en primer lugar un sistema AX, una molécula que contiene dos núcleos de spin $\frac{1}{2}$, A y X, con desplazamientos químicos muy diferentes, en el sentido de que la diferencia entre desplazamientos químicos es grande comparada con su acoplamiento spin-spin.

Supongamos que el spin de X es α; el spin de A tendrá una frecuencia de Larmor resultado del efecto combinado del campo externo, de la constante de apantallamiento y de la interacción spin-spin entre A y X. El acoplamiento spin-spin generará una línea en el espectro de A desplazada en $-\frac{1}{2}J$ de la frecuencia que tendría en ausencia de acoplamiento. Si el spin de X es β, el spin de A tendrá una frecuencia desplazada en $+\frac{1}{2}J$. Por tanto, en lugar de tener para A una sola línea, obtendremos un doblete separado en J y centrado en el desplazamiento químico característico de A (Fig. 18.11). En la resonancia de X se produce el mismo desdoblamiento: en lugar de una línea, la resonancia es un doblete separado en J (el mismo valor que para el desdoblamiento de A) centrado en el desplazamiento químico característico de X.

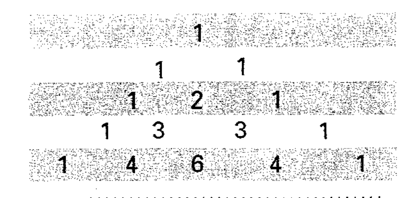
Un punto delicado es que la resonancia de X en una especie AX_n (como AX_2 o AX_3) es también un doblete con separación J. Tal como veremos a continuación, *un grupo de núcleos equivalentes tiene la resonancia de un único núcleo*. La única diferencia observada en la resonancia de X en una especie AX_n es que su intensidad es n veces mayor que la de una especie AX (Fig. 18.12). Sin embargo, la resonancia de A en una especie AX_n es bastante diferente a la de una especie AX. Por ejemplo, consideremos una especie AX_2 con dos núcleos de X equivalentes. La resonancia de A se desdobla en dos líneas separadas en J por efecto de un X y cada una de estas líneas se desdobla de nuevo en la misma extensión por efecto del otro X (Fig. 18.13). El desdoblamiento genera tres líneas con una relación de intensida-



18.12 La resonancia de X en una especie AX_2 también es un doblete porque los dos núcleos de X equivalentes se comportan como un solo núcleo; sin embargo, la absorción total es el doble de intensa que la de una especie AX.



18.13 Origen del triplete 1 : 2 : 1 en la resonancia de A en una especie AX_2. La resonancia de A se desdobla en dos por acoplamiento con un núcleo X (como se muestra en el detalle) y cada una de estas dos líneas se desdobla en dos por acoplamiento con otro núcleo X. Dado que cada X provoca el mismo desdoblamiento, las dos transiciones centrales coinciden, originando una línea de absorción con una intensidad doble de la de las otras.



2

des 1 : 2 : 1 (ya que la frecuencia central se puede obtener de dos maneras). La resonancia de A en una especie A_nX_2 sería también un triplete 1 : 2 : 1 con separación J, con la única diferencia de que la intensidad de la resonancia de A sería n veces mayor a la de AX_2.

Tres núcleos equivalentes (una especie AX_3) desdoblan la resonancia de A en cuatro líneas con una relación de intensidades 1 : 3 : 3 : 1 y separadas en J (Fig. 18.14). Pero la resonancia de X continúa siendo un doblete separado en J. En general, n núcleos equivalentes de spin $\frac{1}{2}$ desdoblan la resonancia de un spin cercano o de un grupo de spines equivalentes en $n + 1$ líneas, con una distribución de intensidades que viene dada por el triángulo de Pascal o de Tartaglia (2). La forma más sencilla de construir el patrón de estructura fina es dibujar un diagrama en el que cada línea corresponda al desdoblamiento de un protón. El procedimiento se ilustra en la Figura 18.15 y se ha utilizado en las Figuras 18.13 y 18.14. El procedimiento es extensible a moléculas que contienen núcleos con $I > \frac{1}{2}$ (Fig. 18.16).

Ejemplo 18.2 Justificación de la estructura fina de un espectro

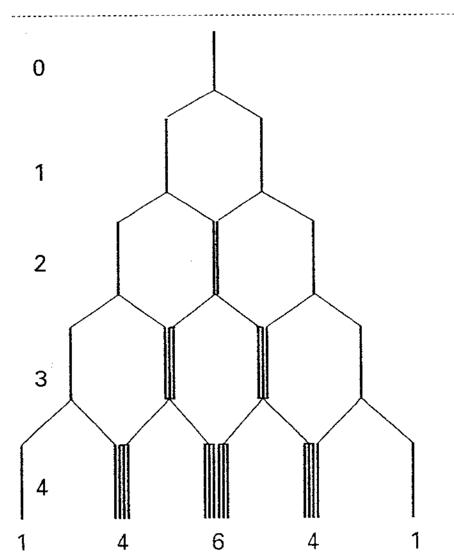
Justificar la estructura fina del espectro NMR de los protones C–H del etanol.

Método Analizar cómo desdobla la resonancia de los otros grupos de protones cada grupo de protones equivalentes (por ejemplo, los tres protones del metilo). No hay desdoblamiento en grupos de protones equivalentes. Se puede deducir cada patrón de desdoblamiento utilizando el triángulo de Pascal.

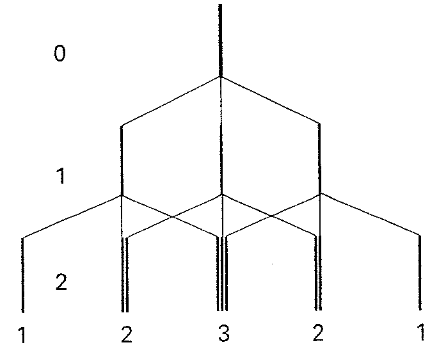
Respuesta Los tres protones del grupo CH_3 desdoblan la resonancia de los protones del grupo CH_2 en un cuadruplete 1 : 3 : 3 : 1 con una separación J. De forma semejante, los dos protones del grupo CH_2 desdoblan la resonancia de los protones CH_3 en un triplete 1 : 2 : 1 con la misma separación J. Todas las líneas mencionadas se desdoblan en dobletes debido al protón del OH, pero este desdoblamiento no se observa porque los protones del OH migran rápidamente de una molécula a otra y el efecto tiene un promedio nulo.

δ_A

18.14 Origen del cuadruplete 1 : 3 : 3 : 1 en la resonancia de A en una especie AX_3. El tercer núcleo X desdobla cada una de las líneas mostradas en la Fig. 18.13 para una especie AX_2 en un doblete y la distribución de intensidades refleja el número de transiciones que tienen la misma energía.



18.15 La distribución de intensidades para la resonancia de A en la especie AX_n se puede construir considerando el desdoblamiento originado por 1, 2, . . . n protones, como en las Figs. 18.13 y 18.14. La distribución de intensidades resultante es una distribución binomial y viene dada por los enteros de la fila correspondiente del triángulo de Pascal. Obsérvese que, aunque las líneas se han dibujado unas al lado de las otras, los miembros de cada grupo son coincidentes. En AX_4, cuatro protones desdoblan la resonancia de A en el quinteto 1 : 4 : 6 : 4 : 1.



18.16 La distribución de intensidades generada por una interacción spin-spin con núcleos con $I = 1$ se construye de forma similar, pero cada núcleo sucesivo desdobla las líneas en tres componentes de igual intensidad. Dos núcleos equivalentes con spin 1 generan un quintuplete 1 : 2 : 3 : 2 : 1.

Autoevaluación 18.2 ¿Qué estructura fina cabe esperar para los protones del $^{14}NH_4^+$? El número cuántico de spin del nitrógeno es 1.

[Triplete 1 : 1 : 1 por el nitrógeno]

(b) Los niveles de energía de sistemas acoplados

Para los estudios posteriores será útil considerar un espectro NMR en función de los niveles de energía de los núcleos y de las transiciones existentes entre ellos. La Figura 18.1 muestra el diagrama de niveles de energía de un núcleo de spin $\frac{1}{2}$ y sus transiciones sencillas, y no necesitamos saber nada más. Para un sistema AX de spin $\frac{1}{2}$ existen cuatro estados de spin:

$$\alpha_A\alpha_X \quad \alpha_A\beta_X \quad \beta_A\alpha_X \quad \beta_A\beta_X$$

La energía depende de la orientación de los spines según el campo magnético externo y, si se desprecia el acoplamiento spin-spin,

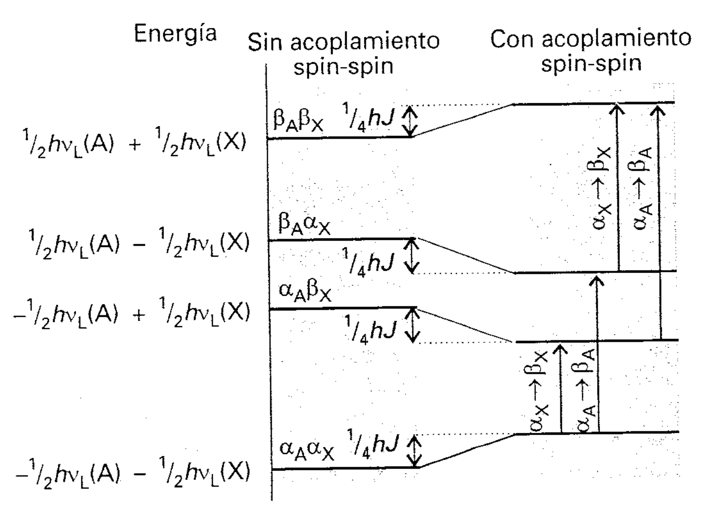
$$E = -\gamma\hbar(1-\sigma_A)\mathcal{B}m_A - \gamma\hbar(1-\sigma_X)\mathcal{B}m_X = -h\nu_A m_A - h\nu_X m_X \qquad (17)$$

siendo ν_A y ν_X las frecuencias de Larmor de A y X y m_A y m_X sus números cuánticos. Esta expresión conduce a las cuatro líneas de la izquierda de la Figura 18.17. El acoplamiento spin-spin depende de la orientación relativa de los dos spines nucleares y, por tanto, es proporcional al producto $m_A m_X$; la constante de proporcionalidad es hJ. Así, incluyendo el acoplamiento spin-spin, la energía es:

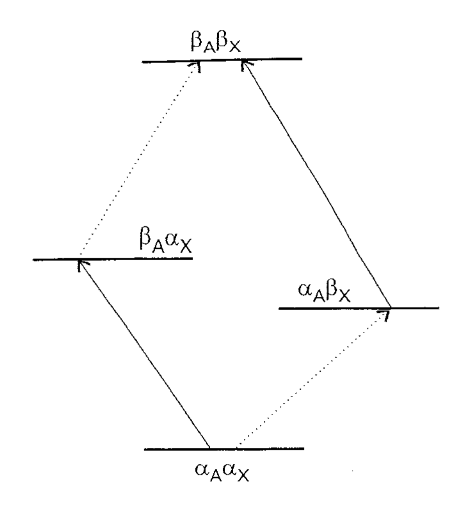
$$E = -h\nu_A m_A - h\nu_X m_X + hJm_A m_X \qquad (18)$$

Si $J > 0$, se obtiene una energía menor cuando $m_A m_X < 0$, que es lo que ocurre cuando un spin es α y el otro es β. Si ambos spines son α o ambos son β se obtiene una energía mayor. Para $J < 0$ se obtiene la respuesta contraria. En la parte derecha de la Figura 18.17 se muestra el diagrama de niveles de energía resultante para $J > 0$. Se puede observar que los estados $\alpha\alpha$ y $\beta\beta$ se incrementan en $\frac{1}{4}hJ$, mientras que los estados $\alpha\beta$ y $\beta\alpha$ disminuyen en $\frac{1}{4}hJ$.

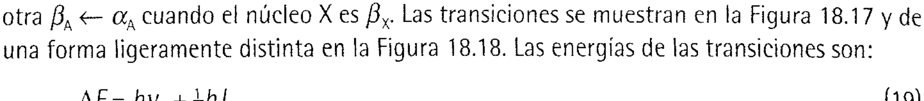
Cuando tiene lugar una transición en el núcleo A, el núcleo X permanece inalterado. Por tanto, la resonancia de A es una transición para la que $\Delta m_A = +1$ y $\Delta m_X = 0$. Existen dos transiciones de este tipo, una en la que se produce $\beta_A \leftarrow \alpha_A$ cuando el núcleo X es α_X y la



18.17 Niveles de energía de un sistema AX. Los cuatro niveles de la izquierda son los de dos spines en ausencia de acoplamiento spin-spin. Los cuatro niveles de la derecha muestran cómo afecta a las energías una constante de acoplamiento spin-spin positiva. Las transiciones que se muestran son $\beta \leftarrow \alpha$ de A o X, con el otro núcleo (X o A, respectivamente) invariante.



18.18 Una representación alternativa de los niveles de energía y transiciones de la Fig. 18.17.



otra $\beta_A \leftarrow \alpha_A$ cuando el núcleo X es β_X. Las transiciones se muestran en la Figura 18.17 y de una forma ligeramente distinta en la Figura 18.18. Las energías de las transiciones son:

$$\Delta E = h\nu_A \pm \tfrac{1}{2}hJ \tag{19}$$

Por tanto, la resonancia de A consta de un doblete con una separación J centrado en el desplazamiento químico de A (como en la Fig. 18.11).

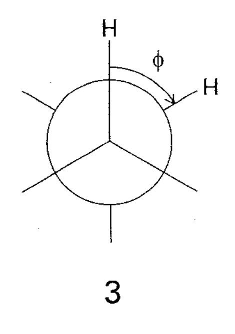
Para la resonancia de X se aplican razonamientos similares, considerando dos transiciones en función de si el núcleo A es α o β (Fig. 18.18). Las energías de las transiciones son:

$$\Delta E = h\nu_X \pm \tfrac{1}{2}hJ \tag{20}$$

La resonancia de X consta también de dos líneas separadas en J, pero centradas en el desplazamiento químico de X (como se muestra en la Fig. 18.11).

(c) Magnitud de las constantes de acoplamiento

La constante de acoplamiento escalar de dos núcleos separados por N enlaces se indica por ^{N}J, con un subíndice según el tipo de núcleos implicados. Así, $^{1}J_{CH}$ es la constante de acoplamiento para un protón unido directamente a un átomo de ^{13}C y $^{2}J_{CH}$ es la constante de acoplamiento cuando los mismos núcleos están separados por dos enlaces (como en ^{13}C—C—H). Los valores típicos de $^{1}J_{CH}$ están en el intervalo entre 120 y 250 Hz y los de $^{2}J_{CH}$ entre 0 y 10 Hz. Tanto ^{3}J como ^{4}J provocan cambios detectables en los espectros, pero normalmente se pueden ignorar los acoplamientos a través de un número superior de enlaces. Uno de los acoplamientos más largos que se ha detectado es $^{9}J_{HH}$ = 0.4 Hz para los protones CH_3 y CH_2 de $CH_3C{\equiv}CC{\equiv}CC{\equiv}CCH_2OH$.



El signo de J_{XY} indica si la energía de los dos spines es inferior cuando son paralelos ($J < 0$) o cuando son antiparalelos ($J > 0$). Se halla que $^{1}J_{CH}$ suele ser positiva, $^{2}J_{HH}$ suele ser negativa, $^{3}J_{HH}$ suele ser positiva y así sucesivamente. Un detalle adicional es que J varía con el ángulo entre los enlaces (Fig. 18.19). Así, una constante de acoplamiento $^{3}J_{HH}$ a menudo depende del ángulo ϕ (3) según la **ecuación de Karplus**:

$$J = A + B\cos\phi + C\cos 2\phi \tag{21}$$

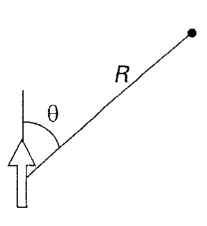
siendo A, B y C constantes empíricas con valores próximos a +7 Hz, −1 Hz y +5 Hz, respectivamente. Por tanto, la medida de $^{3}J_{HH}$ en una serie de compuestos relacionados se puede utilizar para determinar sus conformaciones. La constante de acoplamiento $^{1}J_{CH}$ también depende de la hibridación del átomo de C, tal como indican los siguientes valores:

	sp	sp^2	sp^3
$^{1}J_{CH}$/Hz:	250	160	125

(d) Origen del acoplamiento spin-spin

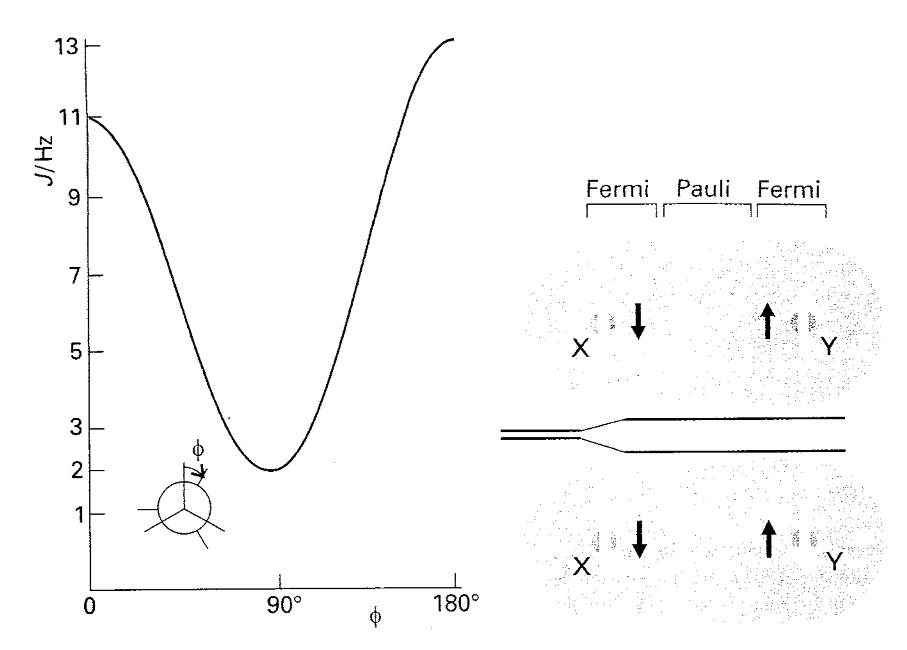
El acoplamiento spin-spin es un fenómeno muy sutil, siendo preferible considerar J como un parámetro empírico que utilizar valores calculados. Sin embargo, se puede tener una idea de su origen, aunque no de su magnitud –o de su signo– considerando las interacciones magnéticas entre moléculas.

Un núcleo con una proyección de spin m_I genera un campo magnético con una componente z a una distancia R, $\mathcal{B}_{nuc}$, donde



$$\mathcal{B}_{nuc} = -\frac{\gamma\hbar\mu_0}{4\pi R^3}(1 - 3\cos^2\theta)m_I \tag{22}$$

El ángulo θ está definido en (4). La magnitud de este campo es de unas 0.1 mT cuando R = 0.3 nm, correspondiendo a un desdoblamiento de la señal de resonancia de unos 10^4 Hz, que es el orden de magnitud del desdoblamiento observado en muestras sólidas (ver Sección 18.9a).

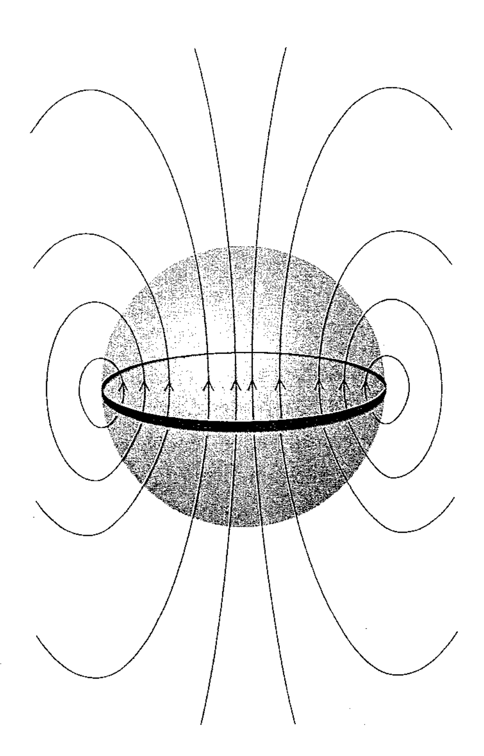


18.19 Variación prevista por la ecuación de Karplus de la constante de acoplamiento spin-spin con el ángulo.

18.20 Mecanismo de polarización para el acoplamiento spin-spin ($^1J_{HH}$). Las dos ordenaciones tienen energías ligeramente distintas. En este caso, J es positiva, correspondiendo a una menor energía cuando los spines son antiparalelos.

En un líquido, el ángulo θ puede tomar cualquier valor debido al giro de la molécula, por lo que el promedio de $1 - 3\cos^2\theta$ es cero.[4] Por tanto, la interacción directa entre los spines no puede justificar la estructura fina del espectro de moléculas que giran rápidamente. La interacción directa sólo contribuye de forma importante al espectro de muestras sólidas o al de moléculas en disolución que giran lentamente, como las macromoléculas biológicas y sintéticas.

Para moléculas en disolución, el acoplamiento spin-spin se puede justificar en función del **mecanismo de polarización**, considerando que la interacción se transmite a través de los enlaces. El caso más simple es el de $^1J_{XY}$, siendo X y Y núcleos de spin $\frac{1}{2}$ enlazados mediante un par de electrones (Fig. 18.20). En algunos casos, el mecanismo de acoplamiento está favorecido cuando un núcleo y un spin electrónico próximo son paralelos (ambos α o ambos β), mientras que en otros casos está favorecido cuando son antiparalelos (uno α y el otro β). El origen del acoplamiento núcleo-electrón es magnético y puede ser una interacción dipolar entre los momentos magnéticos de los spines del núcleo y del electrón o una **interacción de contacto de Fermi**. Como veremos en la *Justificación 18.2*, la última interacción aparece si el electrón se encuentra muy cerca del núcleo, de manera que sólo se puede dar si el electrón ocupa un orbital *s*. Supondremos que la situación energéticamente favorable es la de los spines electrónico y nuclear antiparalelos (el caso de un protón y el de un electrón en un átomo de hidrógeno).



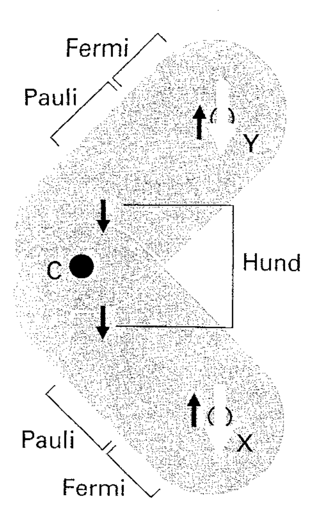
18.21 Origen de la interacción de contacto de Fermi. Desde lejos, el campo magnético generado por una corriente circular (que representa la carga de los núcleos girando, la esfera gris) es el de un dipolo puntual. Sin embargo, si un electrón se aproxima lo suficiente al campo, cerca de la zona limitada por la esfera, la distribución del campo es muy diferente a la de un dipolo puntual. Por ejemplo, si el electrón puede penetrar en la esfera el promedio esférico del campo que experimenta es no nulo.

Justificación 18.2

La descripción esquemática de la interacción de contacto de Fermi es la siguiente. En primer lugar, supongamos que el momento magnético del núcleo surge de la circulación de una corriente en un círculo muy pequeño, de radio similar al del núcleo (Fig. 18.21). Lejos del núcleo el campo generado por este círculo es indistinguible del generado por un dipolo magnético puntual. Sin embargo, cerca del círculo, el campo es diferente al de un dipolo puntual. La in-

4 El elemento de volumen en coordenadas polares es proporcional a sen $\theta\, d\theta$, con θ entre 0 y π. Por tanto el valor medio de $\mathcal{B}_{nuc}$ para la molécula que gira es proporcional a

$$\int_0^{\pi} (1 - 3\cos^2\theta)\,\text{sen}\,\theta\, d\theta = 0$$



18.22 Mecanismo de polarización para el acoplamiento spin-spin $^2J_{HH}$. La información de spin se transmite de un enlace al siguiente mediante una versión del mecanismo que justifica la menor energía de electrones con spines paralelos en orbitales atómicos distintos (regla de Hund de la máxima multiplicidad). En este caso, J es negativa, correspondiendo a una menor energía cuando los spines son paralelos.

teracción magnética entre el campo no dipolar y el momento magnético del electrón es la interacción de contacto. Las líneas de fuerza de la Figura 18.21 corresponden a las de un protón con spin α. El estado de menor energía de un spin electrónico en este campo es el estado β.

Si el núcleo X es α, un electrón β del par enlazante tenderá a situarse cerca (ya que es la situación energéticamente favorable para él). El segundo electrón del enlace, que debe tener un spin α si el del otro es β, se encontrará esencialmente al final del enlace (porque los electrones tienden a separase para reducir su repulsión mutua). Dado que para el spin de Y es energéticamente favorable ser antiparalelo a un spin de un electrón, un núcleo Y con spin β tiene una energía menor y, por tanto, una frecuencia de Larmor inferior, que un núcleo Y con spin α. Cuando X es β, se produce la situación contraria y la situación de menor energía corresponde a Y con spin α. En otras palabras, la disposición con los spines nucleares antiparalelos conduce a una menor energía que la disposición paralela, debido a su acoplamiento magnético con los electrones del enlace. Esto significa que $^1J_{HH}$ es positiva.

Para justificar el valor de $^2J_{XY}$, como en H-C-H, necesitamos un mecanismo que pueda transmitir las alineaciones de spin a través del átomo de C central (que puede ser ^{12}C, sin spin nuclear propio). En este caso (Fig. 18.22), un núcleo X con spin α polariza los electrones del enlace y es posible encontrar el electrón α cerca del núcleo de C. La situación más favorable para dos electrones del mismo átomo se da con sus spines paralelos (regla de Hund, Sección 13.4d), de manera que la disposición más favorable para el electrón α del enlace vecino es estar cerca del núcleo de C. En consecuencia, es más probable que el electrón β del enlace esté cerca del núcleo Y y, por tanto, este núcleo tendrá una energía menor si es α. Por tanto, según este mecanismo, la frecuencia de Larmor más baja para Y se obtendrá si su spin es paralelo al de X. Esto significa que $^2J_{HH}$ es negativa.

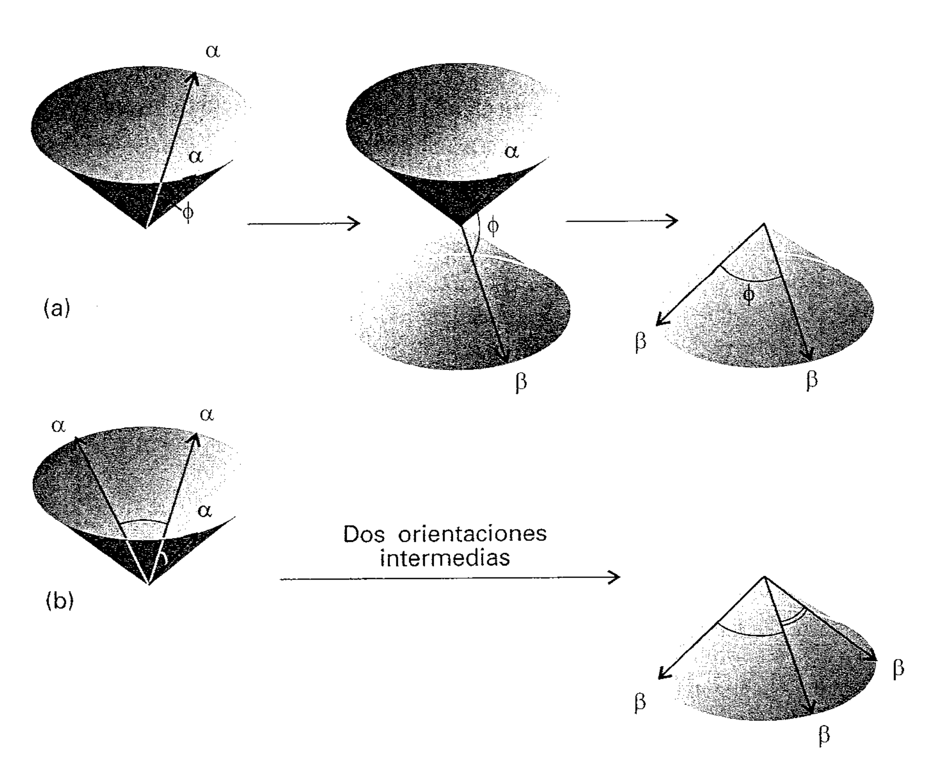
El acoplamiento entre el spin nuclear y el del electrón mediante la interacción de contacto de Fermi es el más importante para los spines de protones, pero no lo es necesariamente para otros núcleos. Estos núcleos pueden interaccionar también con los momentos magnéticos de los electrones y con su movimiento orbital mediante un mecanismo dipolar y no resulta sencillo establecer si J será positiva o negativa.

(e) *Núcleos equivalentes*

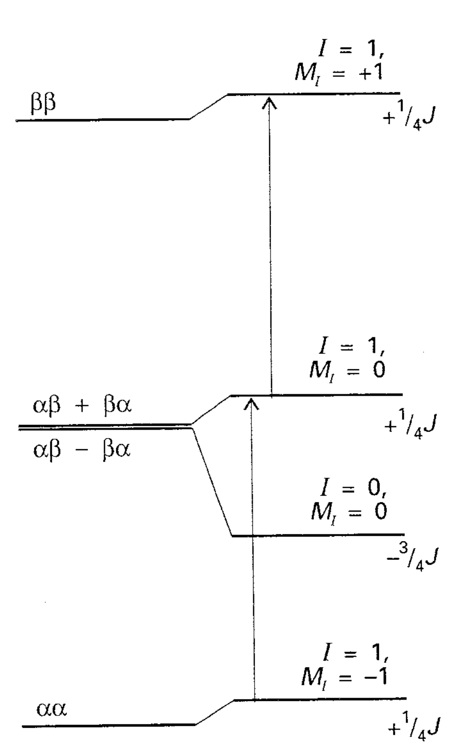
Se dice que diferentes núcleos son **químicamente equivalentes** si están relacionados mediante una operación de simetría de la molécula y tienen los mismos desplazamientos químicos. Núcleos químicamente equivalentes son los que se considerarían "equivalentes" según los criterios químicos ordinarios. Los núcleos son **magnéticamente equivalentes** si, además de ser químicamente equivalentes, tienen también interacciones spin-spin idénticas con cualquier otro núcleo magnético de la molécula.

La diferencia entre la equivalencia química y la magnética se puede ilustrar con las moléculas CH_2F_2 y $H_2C{=}CF_2$, ambas con protones químicamente equivalentes: están relacionados por simetría y experimentan las mismas reacciones químicas. Sin embargo, los protones de CH_2F_2 son magnéticamente equivalentes, mientras que los de $H_2C{=}CF_2$ no lo son. Un protón de esta última molécula tiene interacciones por acoplamiento de spin con un núcleo de F *cis* que puede ser α, mientras que el otro protón tiene una interacción *trans* con él. En CH_2F_2 ambos protones están a igual distancia del núcleo de F y no son distinguibles. Estrictamente, los protones CH_3 del etanol (y de otros compuestos) no son magnéticamente equivalentes debido a su distinta interacción con los protones CH_2 del grupo siguiente. Sin embargo, son quasi magnéticamente equivalentes debido a la rápida rotación del grupo CH_3, que promedia las diferencias. Las especies magnéticamente no equivalentes pueden tener espectros muy complejos (por ejemplo, el espectro de $H_2C{=}CF_2$ consta de diez líneas) y no los consideraremos.

Una característica importante de los núcleos magnéticamente equivalentes es que, aunque se acoplan entre ellos, el acoplamiento no afecta a la forma del espectro. En la *Justificación 18.3*



18.23 (a) Cuando tiene lugar una absorción resonante, un grupo de dos núcleos equivalentes se vuelve a alinear como tal grupo, sin variación del ángulo entre spines. Por tanto, se comporta como un único núcleo y el acoplamiento spin-spin entre los spines individuales del grupo no es detectable. (b) Tres núcleos equivalentes también se realinean como un grupo sin cambio de sus orientaciones relativas.



18.24 A la izquierda se muestran los niveles de energía de un sistema A_2 sin acoplamiento spin-spin. Si se tiene en cuenta el acoplamiento spin-spin aparecen los niveles de la derecha. Nótese que los tres estados con un spin nuclear total $I = 1$ corresponden a spines paralelos y conducen al mismo incremento de energía (J es positiva); en presencia de acoplamiento spin-spin, el estado con $I = 0$ (spines nucleares antiparalelos) tiene una energía menor. Las únicas transiciones permitidas son aquellas que mantienen el ángulo entre los spines y, por tanto, tienen lugar entre los estados con $I = 1$ y a la misma frecuencia de resonancia que tendrían sin acoplamiento spin-spin.

veremos la causa de que el acoplamiento sea invisible, pero cualitativamente se puede plantear que es debido a que todas las transiciones de spin nuclear permitidas son reorientaciones globales de grupos de spines nucleares equivalentes que no modifican las orientaciones relativas de los spines dentro del grupo (Fig. 18.23). Así, dado que las orientaciones relativas de los spines nucleares no varían en ninguna transición, la magnitud del acoplamiento entre ellos no es detectable. Por tanto, un grupo CH_3 aislado conduce a una línea simple porque todas las transiciones permitidas del grupo de tres protones se producen sin ningún cambio en sus orientaciones relativas.

Justificación 18.3

Supongamos un sistema A_2 de dos núcleos de spin $\frac{1}{2}$. En primer lugar, consideremos los niveles de energía en ausencia de acoplamiento spin-spin. Existen cuatro estados de spin (igual que para dos electrones) que se pueden clasificar según su spin total I (el análogo a S para dos electrones) y su proyección total M_I sobre el eje de las z. Los estados son análogos a los desarrollados para dos electrones en estados singuletes y tripletes:[5]

Spines paralelos, $I = 1$:	$M_I = +1$	$\alpha\alpha$
	$M_I = 0$	$(1/2^{1/2})\{\alpha\beta + \beta\alpha\}$
	$M_I = -1$	$\beta\beta$
Spines apareados, $I = 0$:	$M_I = 0$	$(1/2^{1/2})\{\alpha\beta - \beta\alpha\}$

En la parte izquierda de la Figura 18.24 se muestra el efecto de un campo magnético sobre estos cuatro estados: las energías de los dos estados con $M_I = 0$ no están afectadas por el campo porque tienen igual proporción de spines α y β.

5 Como en la Sección 13.7, los estados que hemos seleccionado son los que tienen una resultante definida y, por tanto, un valor bien definido de I. El signo + en $\alpha\beta + \beta\alpha$ significa una alineación en fase de los spines e $I = 1$; el signo − en $\alpha\beta - \beta\alpha$ significa una alineación fuera de fase en π e $I = 0$. Ver Fig. 13.26.

La energía de acoplamiento spin-spin es proporcional al producto escalar de los dos vectores que representan los spines y escribimos $E = (hJ/\hbar^2)\boldsymbol{I}_1 \cdot \boldsymbol{I}_2$. El producto escalar se puede expresar en función del spin nuclear total teniendo en cuenta que

$$I^2 = (\boldsymbol{I}_1 + \boldsymbol{I}_2) \cdot (\boldsymbol{I}_1 + \boldsymbol{I}_2) = I_1^2 + I_2^2 + 2\boldsymbol{I}_1 \cdot \boldsymbol{I}_2$$

y reemplazando las magnitudes por sus valores mecanocuánticos:

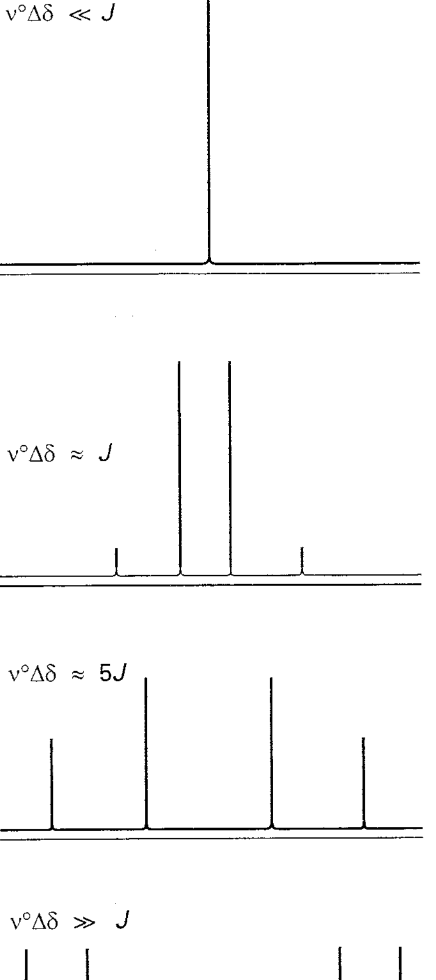
$$\boldsymbol{I}_1 \cdot \boldsymbol{I}_2 = \tfrac{1}{2}\{I(I+1) - I_1(I_1+1) - I_2(I_2+1)\}\hbar^2 \qquad (23)$$

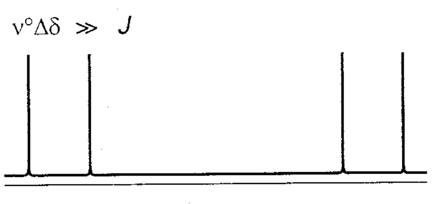
Dado que $I_1 = I_2 = \frac{1}{2}$, se deduce que

$$E = \tfrac{1}{2}hJ\{I(I+1) - \tfrac{3}{2}\} \qquad (24)$$

Para spines paralelos, $I = 1$ y $E = +\frac{1}{4}hJ$; para spines antiparalelos $I = 0$ y $E = -\frac{3}{4}hJ$, como en la representación. Vemos, pues, que tres de los estados varían su energía en una dirección y que el cuarto (el que tiene los spines antiparalelos) se desplaza tres veces más en la dirección opuesta. La Figura 18.24 muestra los niveles de energía resultantes.

El espectro NMR de la especie A_2 es el resultado de las transiciones entre los niveles. Sin embargo, el campo de radiofrecuencias afecta de igual manera a los dos protones equivalentes y no puede cambiar la orientación relativa de los protones. En cualquier caso, las transiciones tienen lugar dentro del conjunto de estados que corresponden a spines paralelos (los identificados con $I = 1$) y un estado de spines paralelos no puede cambiar a otro de spines antiparalelos (el estado con $I = 0$). Dicho de otra manera, las transiciones permitidas están sujetas a la regla de selección $\Delta I = 0$. Esta regla de selección es adicional a la regla $\Delta M_I = \pm 1$ consecuencia de la conservación del momento angular y del spin unidad del protón. La Figura 18.24 muestra las transiciones permitidas: vemos que sólo existen dos transiciones y que se dan a la misma frecuencia de resonancia que tendría el núcleo en ausencia de acoplamiento spin-spin. Por tanto, la interacción por acoplamiento spin-spin no modifica la forma del espectro.





18.25 Los espectros NMR de un sistema A_2 (arriba) y de un sistema AX (abajo) son sencillos y dan lugar a "espectros de primer orden". Para diferencias entre valores de desplazamientos químicos intermedias y con acoplamiento spin-spin, se obtienen espectros complejos, "fuertemente acoplados". Obsérvese que las dos líneas internas del espectro inferior se van juntando, su intensidad se incrementa y acaban formando la única línea central del espectro superior. La intensidad de las dos líneas externas va disminuyendo para desaparecer en el espectro superior.

(f) Núcleos fuertemente acoplados

Los espectros NMR son normalmente mucho más complejos de lo que sugiere el simple análisis realizado hasta ahora. Hemos descrito el caso extremo en el que las diferencias entre desplazamientos químicos son mucho mayores que las constantes de acoplamiento spin-spin. En tales casos es sencillo identificar los grupos de núcleos magnéticamente equivalentes e imaginar la reorientación relativa de los spines nucleares de los grupos. El espectro resultante se denomina **espectro de primer orden**.

Cuando las diferencias en desplazamientos químicos son comparables a las interacciones por acoplamiento spin-spin, las transiciones no se pueden asignar a grupos definidos. Los espectros complejos que entonces se obtienen se denominan **fuertemente acoplados** (o "espectros de segundo orden") y son mucho más difíciles de analizar (Fig. 18.25). Dado que la diferencia de frecuencias de resonancia aumenta con el campo mientras que las constantes de acoplamiento spin-spin no dependen de él, un espectro de segundo orden se puede simplificar (a primer orden) a campos altos, ya que los grupos individuales de núcleos vuelven a ser identificables.

Un indicio del tipo de análisis apropiado lo da la identificación de los tipos de spines implicados. Así, un sistema de spines AX (formado por dos núcleos con una diferencia elevada de desplazamientos químicos) tiene un espectro de primer orden. Por otra parte, un sistema AB (dos núcleos con desplazamientos químicos similares) proporciona el espectro típico de un sistema fuertemente acoplado. Un sistema AX puede tener desplazamientos químicos muy diferentes porque A y X son núcleos de elementos distintos (como ^{13}C y ^{1}H), formando un **sistema de spin heteronuclear**. AX también puede identificar a un **sistema de spin homonuclear** en el que los dos núcleos son del mismo elemento, pero en entornos marcadamente distintos.

(g) Spines diluidos y abundantes: desacoplamiento de spin

El carbono-13 es una **especie de spin diluido** en el sentido de que es improbable encontrar más de un núcleo de ^{13}C en cualquier molécula pequeña (suponiendo que la muestra no ha sido enriquecida con este isótopo; la abundancia natural del ^{13}C es sólo del 1.1 %). Incluso aunque en grandes moléculas pueda haber más de un núcleo de ^{13}C, es improbable que estén lo suficientemente cerca como para provocar un desdoblamiento apreciable. Por tanto, normalmente no es necesario tener en cuenta el acoplamiento $^{13}C—^{13}C$ en una molécula.

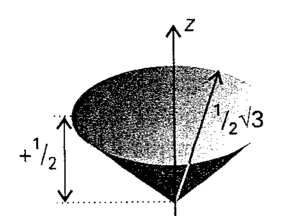
Los protones son **especies de spin abundante** en el sentido de que es probable que una molécula contenga muchos protones. Si estamos observando un espectro NMR de ^{13}C, obtendremos un espectro muy complejo debido al acoplamiento de un núcleo de ^{13}C con todos los protones presentes. Para evitar esta dificultad, los espectros NMR de ^{13}C se observan normalmente utilizando la técnica de **desacoplamiento de protón**. Así, si se irradian los protones CH_3 del etanol con una segunda fuente de radiofrecuencia resonante intensa, estos protones experimentan una rápida reorientación del spin y el núcleo de ^{13}C percibe una orientación media. El resultado es que su resonancia consiste en una única línea en lugar del cuadruplete 1 : 3 : 3 : 1. El desacoplamiento de protón tiene la ventaja adicional de que aumenta la sensibilidad, ya que la intensidad se concentra en una única frecuencia de transición en lugar de dispersarse en distintas frecuencias. Si se tiene mucho cuidado en asegurar que los otros parámetros de los que depende la intensidad de la señal se mantengan constantes, las intensidades de los espectros con desacoplamiento de protón son proporcionales al número de núcleos de ^{13}C presentes. Esta técnica es ampliamente utilizada para caracterizar polímeros sintéticos.

Técnicas de pulsos en NMR

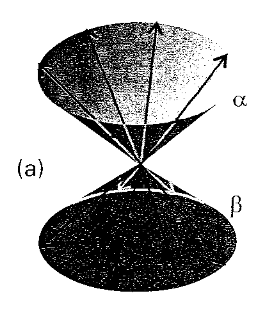
Los métodos que se utilizan actualmente para determinar la separación de energía entre estados de spin nuclear son más sofisticados que los basados en la simple búsqueda de la frecuencia a la que se produce la resonancia. Una de las mejores analogías que se han sugerido para ilustrar la diferencia entre los métodos antiguos y modernos de registrar un espectro de NMR es la de la detección del espectro de vibración de una campana. Podemos estimular la campana con una vibración suave de una frecuencia que vamos aumentando de forma gradual a la vez que anotamos las frecuencias a las que resuena con cada estimulación. La mayor parte de las veces obtendremos una respuesta cero ya que la frecuencia de la estimulación estará entre los modos vibracionales de la campana. Sin embargo, si simplemente golpeáramos la campana con un martillo, obtendríamos un sonido compuesto de todas las frecuencias que la campana es capaz de generar. El símil en NMR es registrar la radiación que los spines nucleares emiten cuando vuelven al equilibrio después de una estimulación apropiada. La técnica resultante, **NMR de transformada de Fourier** (FT-NMR), es mucho más sensible, lo que la capacita para el estudio de la totalidad de la tabla periódica. Además, los pulsos múltiples de FT-NMR proporcionan a los químicos un control sin parangón sobre la información contenida en los espectros. Necesitamos comprender cómo se distribuye el equivalente al golpe de martillo y cómo se representa e interpreta la señal. Estas características se expresan normalmente en base al modelo vectorial del momento angular introducido en la Sección 12.7d.

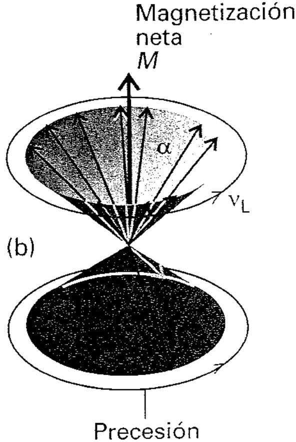
18.5 El vector magnetización

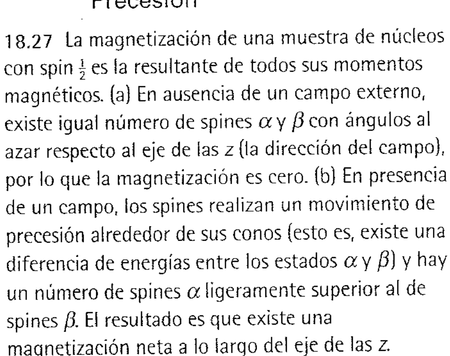
Consideremos una muestra compuesta por muchos núcleos idénticos de spin $\frac{1}{2}$. Como vimos en la Sección 12.7d, un momento angular se puede representar por un vector de longitud $\{I(I+1)\}^{1/2}$ unidades con una componente de longitud m_I unidades a lo largo del eje de las z. Dado que el principio de incertidumbre no permite especificar las componentes x e y del momento angular, lo único que sabemos es que el vector está situado en algún lugar sobre un cono alrededor del eje z. Para $I = \frac{1}{2}$ la longitud del vector es $\frac{1}{2}\sqrt{3}$ y presenta un ángulo de 55° con el eje z (Fig. 18.26).

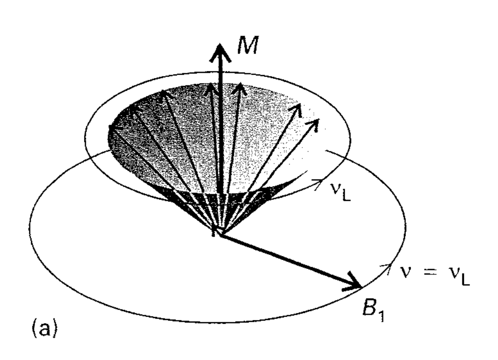


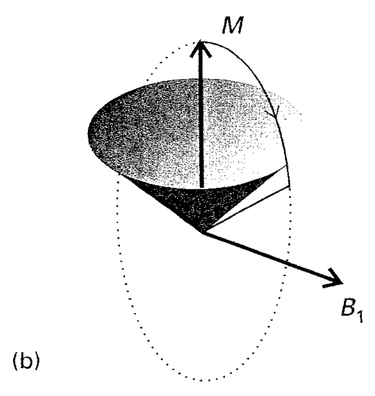
18.26 Modelo vectorial del momento angular de un único núcleo con spin $\frac{1}{2}$. El ángulo alrededor del eje de las z es indeterminado.






18.27 La magnetización de una muestra de núcleos con spin $\frac{1}{2}$ es la resultante de todos sus momentos magnéticos. (a) En ausencia de un campo externo, existe igual número de spines α y β con ángulos al azar respecto al eje de las z (la dirección del campo), por lo que la magnetización es cero. (b) En presencia de un campo, los spines realizan un movimiento de precesión alrededor de sus conos (esto es, existe una diferencia de energías entre los estados α y β) y hay un número de spines α ligeramente superior al de spines β. El resultado es que existe una magnetización neta a lo largo del eje de las z.





18.28 (a) En un experimento de resonancia se aplica un campo magnético de radiofrecuencia polarizado circularmente, $\mathcal{B}_1$, en el plano xy (el vector magnetización está a lo largo del eje de las z). (b) Al cambiar a un marco de referencia que gira a la frecuencia de Larmor, si la frecuencia del campo de radiofrecuencias es igual a la de Larmor, el campo parece ser estacionario. Cuando las dos frecuencias coinciden, el vector magnetización de la muestra empieza a girar alrededor de la dirección del campo $\mathcal{B}_1$.

En ausencia de un campo magnético, la muestra contiene un número igual de spines nucleares α y β con sus vectores situados al azar sobre los conos. Puesto que estos ángulos son impredecibles, consideraremos los vectores de spin estacionarios. La **magnetización, M**, de la muestra, su momento magnético nuclear neto, es cero (Fig. 18.27a).

(a) Efecto de un campo estático

Cuando se aplica un campo magnético, hay dos cambios en la magnetización. Primero, las energías de las dos orientaciones cambian, los spines α se mueven hacia menores energías y los β hacia mayores energías (si $\gamma > 0$). A 10 T, la frecuencia de Larmor para los protones es 427 MHz y en el modelo vectorial los vectores individuales se representan como si tuvieran un **movimiento de precesión**, o de rotación alrededor de sus conos, a esta velocidad. Este movimiento es una representación esquemática del cambio de energía de los estados de spin (no real). Al aumentar el campo, la frecuencia de Larmor se incrementa y la precesión se hace más rápida. Segundo, las poblaciones de los dos estados de spin (el número de spines α y β) cambian, y habrá más spines α que β. Debido a que $h\nu_L/kT \approx 7 \times 10^{-5}$ para los protones a 300 K y 10 T, sólo hay una pequeño desequilibrio de poblaciones, que será incluso más pequeño para otros núcleos con razones giromagnéticas menores. Sin embargo, a pesar de ser tan pequeño, la existencia de este desequilibrio implica una magnetización

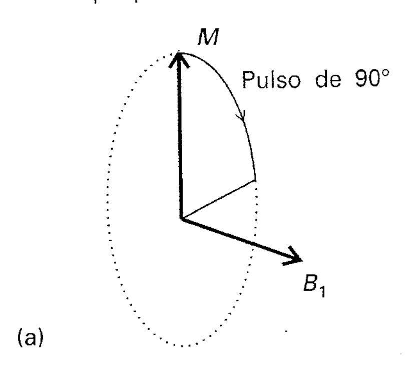
neta que se puede representar por un vector M apuntando en la dirección z y con una longitud proporcional a la diferencia de poblaciones (Fig. 18.27b).

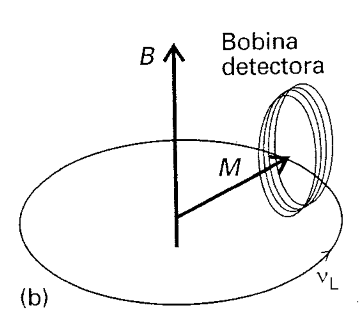
(b) Efecto de un campo de radiofrecuencia

Consideremos ahora el efecto de un campo de radiofrecuencia polarizado circularmente en el plano xy. Ya hemos considerado la componente eléctrica de dicho campo en las otras formas de espectroscopia que se han estudiado previamente. Sin embargo, en este capítulo sólo consideraremos la componente magnética, ya que es esta componente la que interacciona con el momento magnético nuclear. La intensidad del campo magnético oscilante es $\mathcal{B}_1$.

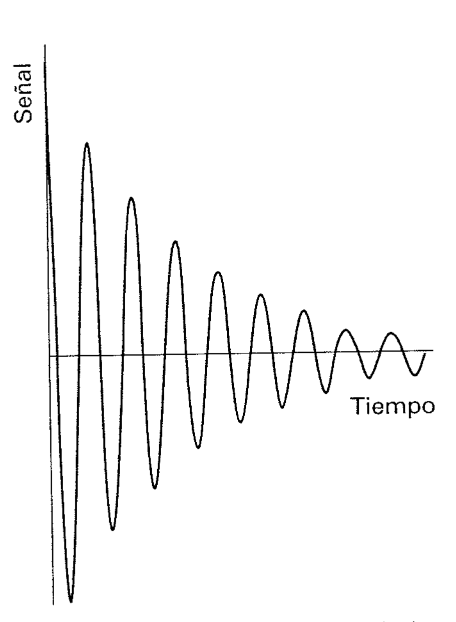
Supongamos que elegimos la frecuencia del campo oscilante igual a la frecuencia de Larmor de los spines. Esta elección es equivalente a seleccionar la condición de resonancia en un experimento convencional. Los núcleos experimentarán ahora un campo $\mathcal{B}_1$ estacionario, ya que el campo magnético oscilante está en fase con la precesión de los spines (Fig. 18.28). Bajo la influencia de este campo magnético estacionario efectivo, el vector magnetización empieza a realizar un movimiento de precesión alrededor de la dirección de $\mathcal{B}_1$, con una velocidad proporcional a $\mathcal{B}_1$. Si aplicamos el campo $\mathcal{B}_1$ en un pulso de una cierta duración, la magnetización realiza un movimiento de precesión en el plano xy, y decimos que hemos aplicado un **pulso de 90°** (o un "pulso de $\pi/2$"). La duración del pulso depende de la intensidad del campo $\mathcal{B}_1$, que es típicamente del orden de los microsegundos. Para un observador externo estacionario (una bobina de radiofrecuencia, Fig. 18.29), el vector magnetización ahora está girando en el plano xy a la frecuencia de Larmor (alrededor de 430 MHz). La magnetización oscilante induce una señal de 430 MHz en la bobina, que puede ser amplificada y procesada. En la práctica, el procesamiento se realiza después de restar una componente constante de frecuencia elevada, de manera que toda la manipulación de la señal se realiza a frecuencias de pocos kilohertzs.

Con el paso del tiempo, los spines individuales dejan de estar en fase (parcialmente debido a que poseen un movimiento de precesión con velocidades ligeramente diferentes,

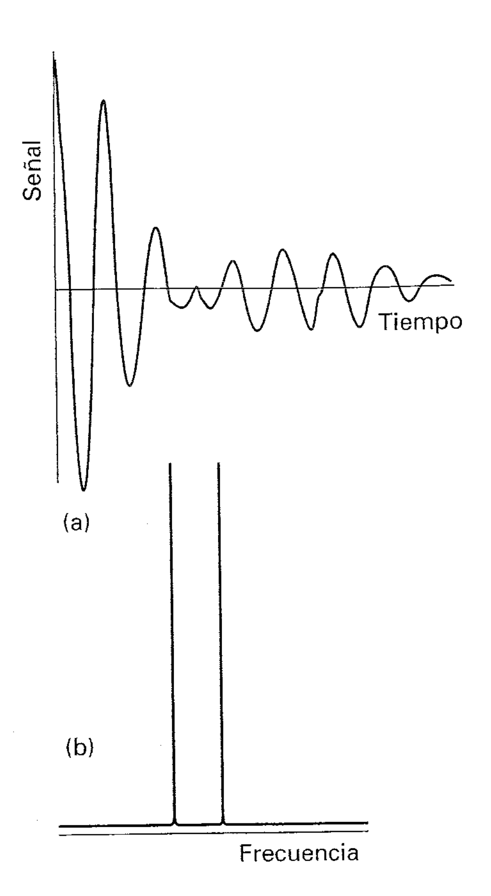




18.29 (a) Si se aplica durante cierto tiempo el campo de radiofrecuencias, el vector magnetización gira en el plano xy. (b) Para un observador externo (la bobina) el vector magnetización gira a la frecuencia de Larmor y puede inducir una señal en la bobina.



18.30 Un decaimiento libre de la inducción de una muestra de spines con una única frecuencia de resonancia.



18.31 (a) Una señal de decaimiento libre de la inducción de una muestra de especies AX y (b) el análisis en sus componentes de frecuencia.

como explicaremos en breve) y el vector magnetización disminuye exponencialmente con una constante de tiempo T_2, induciendo una señal aún más débil en la bobina detectora. Por lo tanto, la forma de la señal que podemos esperar es la de un decaimiento oscilante del **decaimiento libre de la inducción** (FID) que se muestra en la Figura 18.30, y la componente *y* de la magnetización varía según

$$M_y(t) = M_0 \cos(2\pi\nu_L t)\, e^{-t/T_2} \tag{25}$$

Hemos considerado el efecto de un pulso aplicado exactamente a la frecuencia de Larmor. Sin embargo, prácticamente se obtiene el mismo efecto fuera de la resonancia, siempre que el pulso se aplique próximo a ν_L. Si la diferencia de frecuencias es pequeña comparada con la inversa de la duración del pulso de 90°, la magnetización acabará en el plano *xy*. Nótese que no necesitamos conocer la frecuencia de Larmor de antemano: el pulso de corta duración es el análogo al golpe de martillo sobre la campana, excitando un intervalo de frecuencias. La señal detectada indica la presencia de una determinada frecuencia de resonancia.

(c) Espectros de tiempos y de frecuencias

Podemos imaginar que el vector magnetización de un sistema de spin homonuclear AX con $J = 0$ consta de dos partes, una formada por los spines A y la otra por los spines X. Cuando se aplica un pulso de 90°, ambos vectores de magnetización giran en el plano *xy*. Sin embargo, debido a que los núcleos A y X realizan un movimiento de precesión a frecuencias diferentes, inducen dos señales en las bobinas detectoras, y la curva FID global se parece a la de la Figura 18.31a. La curva FID compuesta es el análogo de la campana golpeada que emite un tono compuesto por todas las frecuencias a las que puede vibrar.

El problema que debemos afrontar es cómo recuperar las frecuencias de resonancia presentes en el decaimiento libre de la inducción. Encontramos un problema similar en la Sección 16.1c cuando discutimos los espectros infrarrojos de transformada de Fourier, donde todas las frecuencias vibracionales se detectaban a la vez. Ahora emplearemos la misma técnica: sabemos que la curva FID es una suma de funciones oscilantes, por lo que el problema radica en descomponerla en sus componentes armónicas.

El análisis de la curva FID se lleva a cabo por la técnica matemática estándar de transformación de Fourier. Observemos que la señal $S(t)$ del espectro de tiempos, la curva FID total, es la suma (con mayor precisión, la integral) sobre todas las frecuencias que contribuyen[6]

$$S(t) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\nu) e^{-2\pi i\nu t}\, d\nu \tag{26}$$

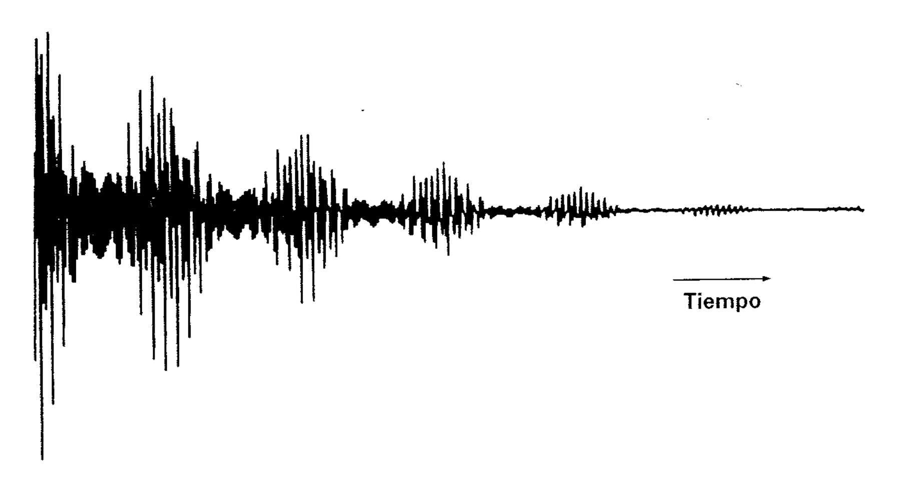
Necesitamos $I(\nu)$, el espectro de frecuencias, que se obtiene por evaluación de la integral

$$I(\nu) = 2\mathrm{Re} \int_{0}^{\infty} S(t) e^{2i\pi\nu t}\, dt \tag{27}$$

donde Re significa que se toma la parte real de la expresión. Esta integral es muy parecida a una integral de solapamiento: da un valor no nulo si $S(t)$ contiene una componente que coincida con la función oscilante $e^{2i\pi\nu t}$. La integración se realiza a una serie de frecuencias ν en un ordenador incluido en el espectrómetro. Cuando se transforma de esta manera la señal de la Figura 18.31a, se obtiene el espectro de frecuencias que se muestra en la Figura 18.13b. Una línea representa la frecuencia de Larmor de los núcleos A y la otra la de los núcleos X.

La curva FID de la Figura 18.32 se ha obtenido a partir de una muestra de etanol. El espectro de frecuencias obtenido por transformación de Fourier de la curva es el que ya hemos discutido (Fig. 18.4). Ahora podemos ver por qué la curva FID de la Figura 18.32 es tan compleja: surge de la precesión de un vector magnetización que está formado por ocho componentes, cada una con su frecuencia característica.

6 Debido a que $e^{2\pi i\nu t} = \cos(2\pi\nu t) + i\,\mathrm{sen}\,(2\pi\nu t)$, esta expresión es una suma sobre funciones armónicas oscilantes, cada una ponderada por la intensidad $I(\nu)$.



18.32 Una señal de decaimiento libre de la inducción de una muestra de etanol. Su transformada de Fourier es el espectro de frecuencias de la Fig. 18.4.

18.6 Anchuras de línea y velocidad de los procesos

La anchura de líneas de los espectros NMR, al igual que en otras técnicas espectroscópicas, suministra información acerca de las velocidades de los procesos que experimentan las moléculas de la muestra. Hemos visto que la señal FID disminuye con el tiempo, lo que implica que la componente del vector magnetización en el plano *xy* está disminuyendo. En esta sección veremos algunos de los procesos implicados.

(a) Relajación de spin

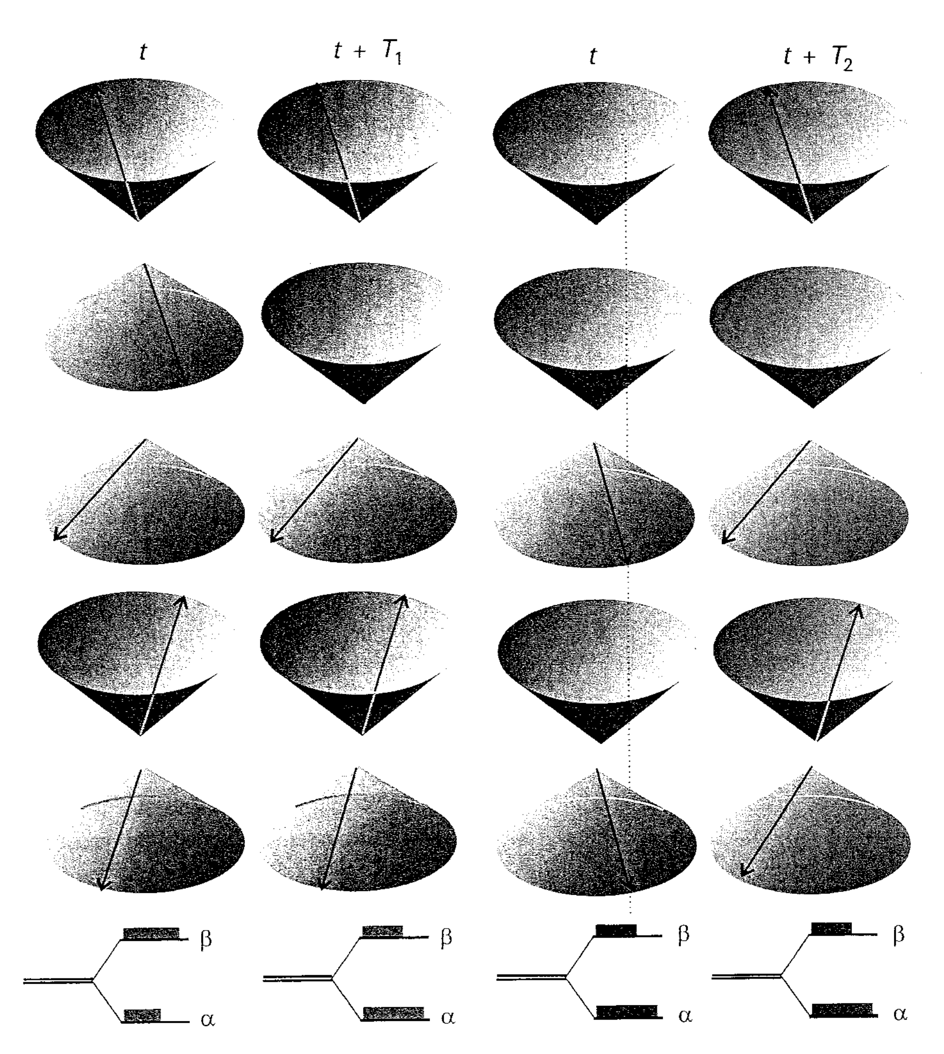
Existen dos razones por las que la componente del vector magnetización en el plano *xy* disminuye. Ambas reflejan el hecho de que los spines nucleares no están en equilibrio térmico con su entorno (ya que entonces M estararía situado paralelo al eje de las z). El proceso de retorno al equilibrio se llama **relajación de spin**.

Los spines en equilibrio térmico tienen una distribución de Boltzmann, con más spines α que β; sin embargo, inmediatamente después de un pulso de 90°, un vector magnetización en el plano *xy* tiene igual número de spines α que β. Las poblaciones vuelven a sus valores de equilibrio térmico de forma exponencial. Mientras lo hacen, la componente z de la magnetización vuelve a su valor de equilibrio M_0 con una constante de tiempo llamada **tiempo de relajación longitudinal**, T_1 (Fig. 18.33):

$$M_z(t) - M_0 \propto e^{-t/T_1} \tag{28}$$

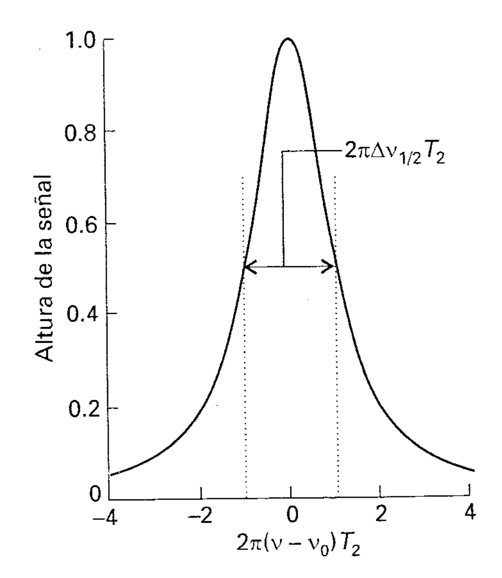
Debido a que dicho proceso conlleva un aporte de energía al entorno (la "red") al convertirse los spines β en spines α, la constante de tiempo T_1 también se denomina **tiempo de relajación spin-red**. La relajación spin-red está provocada por los campos magnéticos locales fluctuantes que surgen del movimiento de las moléculas. Estas fluctuaciones pueden estimular los spines para que cambien de β a α o viceversa y, por consiguiente, provocan la relajación hacia la población de equilibrio térmico.

Un segundo aspecto de la relajación de spin es que los spines se abren en abanico en el plano *xy* si realizan el movimiento de precesión a velocidades diferentes (Fig. 18.34). El vector magnetización es elevado cuando todos los spines están agrupados inmediatamente después de un pulso de 90°. Sin embargo, este agrupamiento ordenado de spines no está en equilibrio térmico e, incluso sin relajación spin-red, cabría esperar que los spines individuales se distribuyeran hasta estar uniformemente repartidos alrededor del eje de las z con todos los ángulos posibles. En esta situación, la componente del vector magnetización en el



18.33 En la relajación longitudinal los spines se relajan volviendo a las poblaciones correspondientes al equilibrio térmico. A la izquierda vemos los conos de precesión que representan los momentos angulares de spin $\frac{1}{2}$ y que no tienen las poblaciones correspondientes al equilibrio térmico (hay más spines β que α). A la derecha, donde se representa la muestra después de un tiempo T_1, las poblaciones son las características de una distribución de Boltzmann.

18.34 El tiempo de relajación transversal, T_2, es el tiempo necesario para que las fases de los spines se distribuyan al azar (otra condición para el equilibrio), pasando de la situación ordenada de la izquierda a la desordenada de la derecha. Nótese que la población de los estados es la misma; sólo se relaja la fase relativa de los spines.



18.35 Línea de absorción lorentziana. La anchura a media altura es inversamente proporcional al parámetro T_2 (de manera que $\Delta\nu_{1/2}T_2$ es una constante) por lo que, cuanto mayor es el tiempo de relajación transversal, más estrecha es la línea.

plano sería cero. La distribución aleatoria de las direcciones de spin se da de forma exponencial con una constante de tiempo llamada **tiempo de relajación transversal**, T_2:

$$M_y(t) \propto e^{-t/T_2} \qquad (29)$$

Puesto que la relajación provoca la reorientación relativa de los spines, a T_2 también se lo conoce como el **tiempo de relajación spin-spin**.

Si la componente y de la magnetización decae con una constante de tiempo T_2, la línea espectral se ensancha (Fig. 18.35) y su anchura a media altura es

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2} \qquad (30)$$

Los valores típicos de T_2 en NMR de protón son del orden de segundos, por lo que cabe esperar que las anchuras de línea sean del orden de 0.1 Hz, que es lo que se observa experimentalmente. Para líquidos móviles $T_2 \approx T_1$.

Hasta ahora, hemos supuesto que el equipo y, en particular, el imán son perfectos, y que las diferencias en las frecuencias de Larmor sólo surgen de las interacciones dentro de la muestra. En la práctica, el imán no es perfecto y el campo es diferente para distintas posiciones de la muestra. La inhomogeneidad ensancha la resonancia y, en la mayoría de casos, este **ensanchamiento inhomogéneo** predomina sobre el ensanchamiento que hemos discutido hasta ahora. Normalmente, la extensión del ensanchamiento inhomogéneo se expresa en función de un **tiempo de relajación transversal efectivo**, T_2^*, empleando una relación parecida a la de la Ec. 30, pero escribiendo

$$T_2^* = \frac{1}{\pi \Delta v_{1/2}} \qquad (31)$$

donde $\Delta v_{1/2}$ es la anchura observada a media altura.[7]

Ilustración

Si una línea en un espectro tiene una anchura de 10 Hz, el tiempo de relajación transversal es

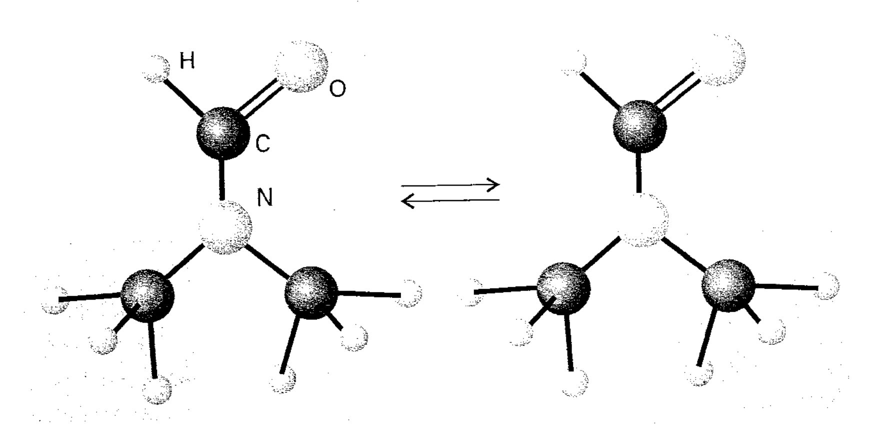
$$T_2^* = \frac{1}{\pi \times (10\ \mathrm{s}^{-1})} = 32\ \mathrm{ms}$$

(b) Conversión conformacional y procesos de intercambio

El aspecto de un espectro NMR varía si el entorno de los núcleos magnéticos puede cambiar de una forma rápida. Consideremos una molécula flexible, como la *N, N*-dimetilformamida, que puede presentar diferentes conformaciones; en este caso, el desplazamiento de los metilos depende de si están en posición *cis* o *trans* respecto del grupo carbonilo (Fig. 18.36). Cuando la velocidad de cambio es pequeña, el espectro muestra dos conjuntos de líneas, cada uno de los cuales está originado por moléculas de la misma conformación. Cuando la interconversión es rápida, el espectro muestra una única línea en el valor medio de los dos desplazamientos químicos. A velocidades de interconversión intermedias, la línea es muy ancha. El ensanchamiento máximo se produce cuando el tiempo de vida, τ, de una conformación da lugar a una anchura de línea que es comparable a la diferencia de las frecuencias de resonancia, δv, y ambas líneas se combinan en una línea mucho más ancha. La coalescencia entre las dos líneas tiene lugar cuando

$$\tau = \frac{\sqrt{2}}{\pi \delta v} \qquad (32)$$

Por ejemplo, si los desplazamientos químicos difieren en 100 Hz, el espectro colapsa en una única línea cuando el tiempo de vida de la conformación es inferior a unos 5 ms.



18.36 Cuando una molécula cambia de una conformación a otra la posición de sus protones se intercambia, saltando entre entornos magnéticamente distintos.

7 Esta fórmula supone que la anchura de línea es lorentziana; es decir, que tiene la forma $y = 1/(1 + x^2)$.

Ejemplo 18.3 Interpretación de un ensanchamiento de línea

El grupo NO en la *N,N*-dimetilnitrosamina, $(CH_3)_2N—NO$ gira y, en consecuencia, los entornos magnéticos de los dos grupos CH_3 se intercambian. En un espectrómetro de 600 MHz, las resonancias de los dos CH_3 están separadas 390 Hz. ¿A qué velocidad de interconversión colapsará la resonancia en una única línea?

Método Emplear la Ec. 32 para los tiempos de vida medios de las conformaciones. La velocidad de interconversión es la inversa de sus tiempos de vida.

Respuesta Con $\delta\nu$ = 390 Hz,

$$\tau = \frac{\sqrt{2}}{\pi \times (390\ s^{-1})} = 1.2\ ms$$

Resulta que la señal colapsará en una única línea cuando la velocidad de interconversión sea superior a 830 s^{-1}.

Comentario La dependencia de la velocidad de colapso con la temperatura se emplea para determinar la barrera de energía de la interconversión.

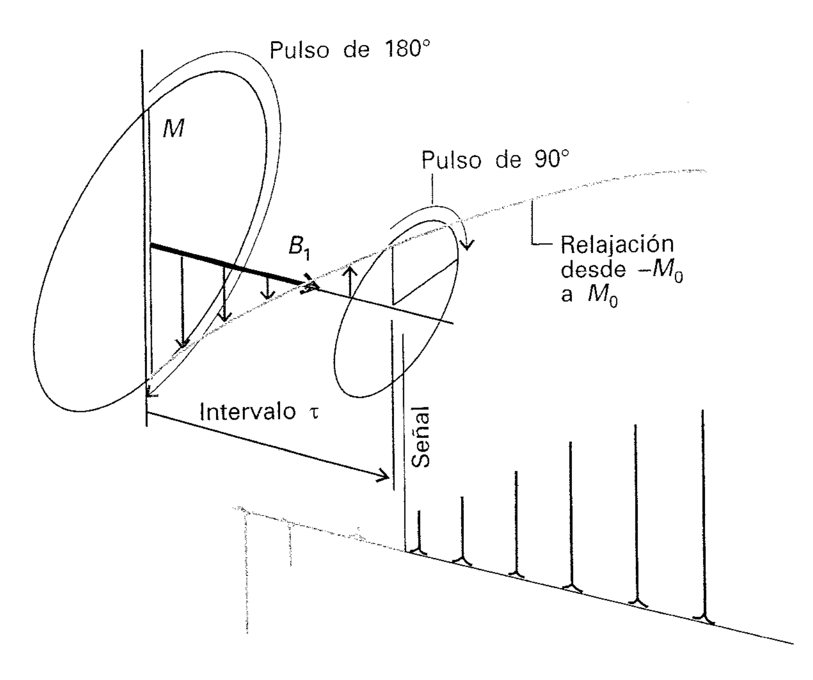
Autoevaluación 18.3 ¿Qué se podría deducir si para la misma molécula se observara una única línea con un espectrómetro de 300 MHz?

[Tiempo de vida de la conformación menor que 2.3 ms]

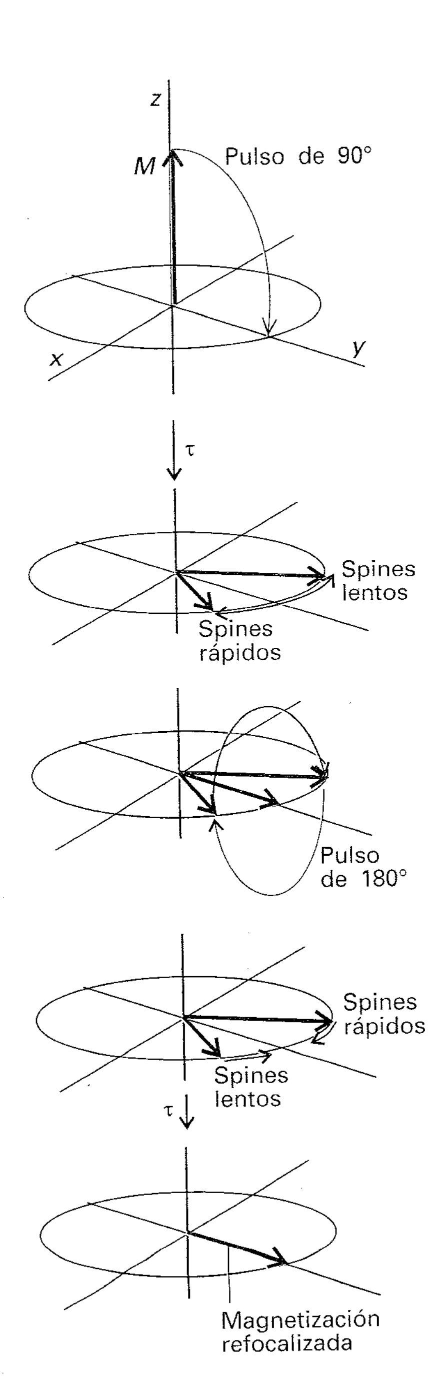
Una explicación similar justifica la pérdida de estructura en disolventes capaces de intercambiar protones con la muestra. Por ejemplo, los protones de grupos hidroxilo son capaces de intercambiarse con los del agua. Cuando se produce este **cambio químico**, una molécula ROH con un protón con spin α (que escribiremos como ROH_α) se convierte rápidamente en ROH_β y quizás de nuevo en ROH_α, debido a que los protones suministrados por las moléculas de disolvente en intercambios sucesivos tienen orientaciones de spin al azar. Por tanto, en lugar de obtener un espectro compuesto por contribuciones de ambas moléculas ROH_α y ROH_β (es decir, un espectro que muestra una estructura doble debido al protón OH), obtendremos una única línea sin desdoblar en la posición intermedia (como en la Fig. 18.4). El efecto se observa cuando el tiempo de vida de una molécula debido a este cambio químico es tan corto que el ensanchamiento por tiempo de vida es mayor que el desdoblamiento del doblete. Debido a que a menudo este desdoblamiento es muy pequeño (del orden de 1Hz), un protón no puede permanecer ligado a la misma molécula más de unos 0.1 s para que el desdoblamiento sea observable. En agua, el intercambio es mucho más rápido, de manera que los alcoholes no muestran desdoblamiento de los protones OH. En dimetilsulfóxido (DMSO) seco, la velocidad de intercambio puede ser lo suficientemente lenta para detectar el desdoblamiento.

(c) Medida de T_1

El tiempo de relajación longitudinal se puede medir con la **técnica de inversión-recuperación**. El primer paso es aplicar un pulso de 180° a la muestra, lo que se consigue aplicando el campo $\mathcal{B}_1$ durante un tiempo doble al que se necesita para un pulso de 90°, de forma que el vector magnetización gira 180° y apunta en la dirección $-z$ (Fig. 18.37). No se ve ninguna señal en esta etapa debido a que no hay componente de la magnetización en el plano *xy* (donde es sensible la bobina de detección). Los spines β empiezan a relajarse hacia spines α y el vector magnetización disminuye exponencialmente hacia su valor de equilibrio térmico, M_z. Después de un intervalo de tiempo τ, se aplica un pulso de 90° que gira la magnetización hacia el plano *xy*, donde empieza a generarse una señal FID. A continuación se obtiene el espectro de frecuencias por transformación de Fourier.



18.37 Resultado de la aplicación de un pulso de 180° a la magnetización en una estructura que gira y efecto de un segundo pulso de 90°. La amplitud del espectro de frecuencias varía con el intervalo entre los dos pulsos, puesto que puede tener lugar la relajación spin-red.



18.38 Secuencia de pulsos que conducen a la observación de un eco de spin (ver texto).

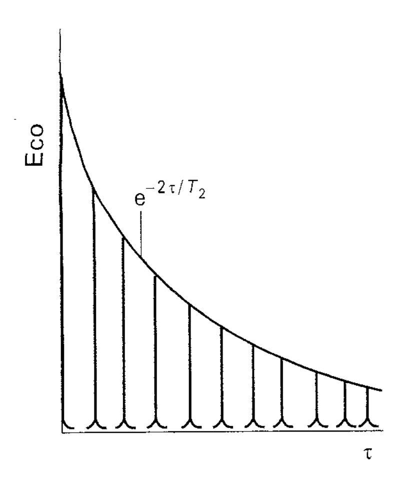
La intensidad del espectro obtenido de esta manera depende de la longitud del vector magnetización que ha girado hacia el plano *xy*. La longitud de este vector vuelve exponencialmente a su valor de equilibrio térmico al aumentar el intervalo entre los dos pulsos, de manera que la intensidad del espectro también vuelve exponencialmente a su intensidad de equilibrio al aumentar τ. Por lo tanto, podemos medir T_1 ajustando una serie de espectros obtenidos con diferentes valores de τ a una curva exponencial.

(d) Ecos de spin

La medida de T_2 (distinto de T_2^*) depende de si se es capaz de eliminar los efectos del ensanchamiento inhomogéneo. El ingenio requerido para ello es la base de algunos de los avances más importantes que se han hecho en NMR desde sus inicios.

Un **eco de spin** es el análogo magnético de un eco auditivo: la magnetización transversal creada a partir de un pulso de radiofrecuencia va decayendo, es reflejada por un segundo pulso y vuelve a crecer para formar un eco. La Figura 18.38 muestra la secuencia de etapas. Podemos considerar que la magnetización global está formada por diferentes magnetizaciones, cada una de las cuales surge de un **paquete de spin** de núcleos con frecuencias de precesión muy similares. La existencia de estas frecuencias se debe a que el campo aplicado $\mathcal{B}_0$ no es homogéneo, por lo que distintas partes de la muestra experimentan campos diferentes. Las frecuencias de precesión difieren también si está presente más de un desplazamiento químico. Como ya veremos, la importancia del eco de spin radica en que es capaz de suprimir los efectos de las inhomogeneidades de campo y de desplazamiento químico.

En primer lugar, se aplica a la muestra un pulso de 90°. El marco de referencia se encuentra girando con la misma velocidad que el campo magnético de la radiofrecuencia del pulso, con $\mathcal{B}_1$ aplicado a lo largo de eje de las x, de manera que la magnetización gira hacia el plano *xy*. Los paquetes de spin empiezan ahora a abrirse como un abanico debido a que tienen frecuencias de Larmor diferentes, unas por encima y otras por debajo de la radiofrecuencia. La señal detectada depende de la resultante de los vectores de magnetizacizón del paquete de spin y decae con una constante de tiempo T_2^*, debido a los efectos combinados del campo inhomogéneo y de la relajación spin-spin.



18.39 La caída exponencial de los ecos de spin se puede utilizar para determinar el tiempo de relajación transversal.

Después de un intervalo de tiempo τ, se aplica un pulso de 180° a la muestra, esta vez según el eje de las y del marco de referencia giratorio.[8] El pulso gira los vectores de magnetización de los paquetes de spin rápidos hacia las posiciones ocupadas previamente por los paquetes de spin lentos, y viceversa. Así, mientras el vector continúa realizando un movimiento de precesión, los vectores rápidos se sitúan por detrás de los lentos; el abanico empieza a cerrase de nuevo y la señal resultante vuelve a crecer en un eco. A tiempo 2τ, todos los vectores estarán de nuevo alineados a lo largo del eje de las y, produciéndose el repliegue del abanico provocado por la inhomogeneidad del campo: se dice que el campo ha sido **refocalizado.** El eco de spin ha alcanzado su valor máximo. Debido a que la refocalización suprime los efectos de las inhomogeneidades del campo, la señal del eco se atenuará según un factor $e^{-2\tau/T_2}$ debido únicamente a la relajación spin-spin. Después del tiempo 2τ, la magnetización continuará con un movimiento de precesión, abriéndose de nuevo en abanico, dando una resultante que decae con una constante de tiempo T_2^*.

La característica importante de la técnica es que el tamaño del eco es independiente de cualquier campo local que se mantenga constante durante los dos intervalos de tiempo τ. Si un paquete de spin es "rápido" debido a que está formado por spines de una región de la muestra que experimenta campos más intensos que la media, permanece rápido a lo largo de ambos intervalos de tiempo, y lo que gana en el primer intervalo lo completa en el segundo. Por consiguiente, el tamaño del eco es independiente de las inhomogeneidades del campo magnético, si éstas permanecen constantes. La relajación transversal verdadera surge de los campos que fluctúan a una escala de tiempo molecular, condiciones en las que no hay garantía de que un spin individual "rápido" permanezca "rápido" en la fase de refocalización, de manera que los spines se distribuyen dentro del paquete con una constante de tiempo T_2. Por consiguiente, los efectos de la relajación verdadera no están refocalizados y el tamaño del eco decae con una constante de tiempo T_2 (Fig. 18.39).

18.7 El efecto Overhauser nuclear

La relajación de spin se puede emplear de forma constructiva para incrementar las intensidades de las líneas de resonancia. El incremento es debido al **efecto Overhauser nuclear** (NOE), que estudiaremos considerando un sistema simple AX en el que A es un núcleo de ^{13}C y X un protón.

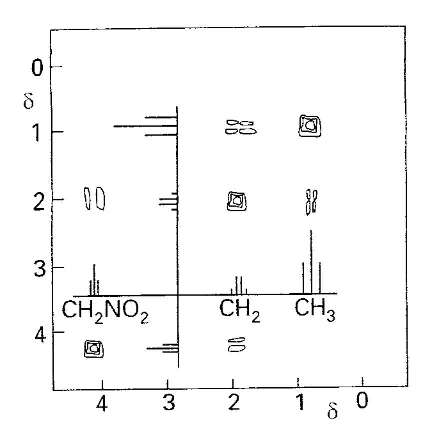
Ya hemos visto que una ventaja de los protones en la NMR es su elevada razón giromagnética, que origina diferencias de poblaciones de Boltzmann relativamente elevadas y, por consiguiente, intensidades de resonancia apreciables. En el efecto Overhauser nuclear, se utilizan los procesos de relajación que implican interacciones internucleares dipolo-dipolo para transferir a otros núcleos estas mejoras en las poblaciones (al ^{13}C en el caso que estamos considerando) y así incrementar la resonancia de este otro núcleo. Un cálculo detallado (que no reproduciremos aquí) muestra que si la relajación de un núcleo A está controlada por su interacción dipolar con un núcleo X y X está saturado mediante irradiación intensa a su frecuencia de resonancia, entonces el incremento de la señal es

$$\frac{I_A}{I_A^\circ} = 1 + \frac{\gamma_X}{2\gamma_A} \qquad (33)$$

donde I_J es la intensidad de la señal del núcleo J. Para el ^{13}C acoplado a un protón saturado, dicha relación vale 2.99, lo que muestra que se pueden alcanzar incrementos del orden de un factor 3.

También se emplea NOE para determinar distancias entre protones. El incremento Overhauser de un protón A generado por saturación de un spin X depende de la fracción de la relajación spin-red de A provocada por su interacción dipolar con X. Debido a que el campo dipolar es proporcional a r^{-3}, donde r es la distancia internuclear, y el efecto de relajación es proporcional al cuadrado del campo, y por lo tanto a r^{-6}, el NOE puede emplearse para determinar las geometrías de moléculas en disolución. La determinación de la estructura de una proteína pequeña en disolución conlleva el uso de varios cientos de medidas NOE que forman una malla sobre los protones presentes.

8 El eje del pulso cambia de x a y por un desplazamiento de fase de 90° de la radiación de radiofrecuencia.



18.40 Espectro de ^{13}C-NMR bidimensional típico obtenido mediante espectroscopia de correlación. La muestra es 1-nitropropano. Los picos diagonales muestran el espectro normal unidimensional y los picos cruzados a (δ_A, δ_X) aparecen cuando A y X se acoplan. (Espectro cedido por el Dr. G. Morris.)

18.8 NMR bidimensional

Un espectro de NMR contiene una gran cantidad de información pero, si existen muchos protones, es muy complejo. Incluso un espectro de primer orden es complejo, debido a la estructura fina de los diferentes grupos de líneas que se pueden solapar. La complejidad se reduciría si pudiésemos emplear dos ejes para representar los datos, con resonancias que pertenecen a grupos diferentes situadas en distintas posiciones sobre el segundo eje. Esencialmente, esta separación es la que se consigue en la **NMR bidimensional**.

Hemos visto que un experimento de eco de spin refocaliza los spines que están en un entorno constante. Por consiguiente, si dos spines están en entornos con diferentes desplazamientos químicos, serán refocalizdos y se obtendrá una única línea. Esto es, podemos eliminar los desplazamientos químicos de un espectro. Dado que ya sabemos que se pueden eliminar los efectos del acoplamiento spin-spin mediante técnicas de desacoplamiento, podemos separar las dos contribuciones del espectro. En la práctica, mediante una elección ingeniosa de pulsos y de técnicas de transformación de Fourier es posible representar el acoplamiento de spin en una dimensión y los desplazamientos químicos en otra, lo que simplifica enormemente la forma del espectro.

La mayoria del trabajo moderno en NMR emplea la **espectroscopia de correlación** (COSY) en la que la secuencia básica de pulsos es 90°_x—t_1—90°_x—registrar (t_2). Se hace una serie de adquisiciones con una demora variable t_1, como en un experimento de eco de spin. Posteriormente se realiza la doble transformada de Fourier en la variable real t_2 y en los interferogramas que surgen del tiempo de demora t_1. En la Figura 18.40 se muestra una respuesta típica para un sistema AX: el diagrama muestra contornos de la misma intensidad de señal.

El análisis detallado de la forma de una representación de contornos es bastante difícil y no se puede obtener un diagrama vectorial sencillo de los procesos implicados. Sin embargo, las reglas generales de interpretación son bastante fáciles (al menos para casos simples). Los picos de la diagonal constituyen los cuatro picos normales de un espectro NMR unidimensional de un sistema AX, por lo que no añaden nada nuevo. La información interesante está en los picos de fuera de la diagonal, ya que indican que los protones con los que se correlacionan mediante líneas verticales y horizontales presentan acoplamientos spin-spin. Aunque dicha información sea trivial en este sistema AX, puede ser de enorme utilidad en la interpretación de espectros más complejos. Un espectro complejo que sería imposible interpretar en NMR unidimensional puede ser interpretado de forma razonablemente rápida mediante NMR bidimensional. Las técnicas están descritas en los libros recogidos en *Lecturas adicionales* al final del capítulo.

18.9 NMR de estado sólido

La principal dificultad en la aplicación de la NMR a los sólidos radica en la baja resolución característica de las muestras sólidas. No obstante, hay motivos suficientes para tratar de superar estas dificultades, ya que no siempre se puede aplicar la NMR convencional; por ejemplo, el compuesto de interés puede ser inestable en disolución o puede ser insoluble. Además, muchas especies son intrínsecamente interesantes como sólidos y es importante determinar su estructura y dinámica. En este sentido, los polímeros sintéticos son particularmente interesantes y es importante obtener información acerca de la disposición de las moléculas, sus conformaciones y el movimiento de las diferentes partes de la cadena. Este tipo de información es crucial para la interpretación de las propiedades del polímero en función de sus características moleculares. De forma similar, sustancias inorgánicas como las zeolitas, utilizadas como tamices y catalizadores selectivos de forma, se pueden estudiar empleando NMR de estado sólido, que también permite resolver problemas estructurales que no pueden ser abordados mediante difracción de rayos X.

Los problemas de resolución y de anchura de línea no son los únicos que dificultan los estudios de NMR de sólidos. Debido a que no existe rotación molecular (excepto en casos especiales, como los "cristales plásticos" en los que las moléculas continúan moviéndose), los tiempos de relajación spin-red son muy largos y los tiempos de relajación spin-spin son

muy cortos. Por consiguiente, en un experimento de pulsos, se necesitarán tiempos de demora muy largos –de varios segundos– entre los sucesivos pulsos para que el sistema de spin tenga tiempo de volver al equilibrio. Incluso descartando la información innecesaria, el proceso puede ser muy largo. Además, debido a que las líneas son tan anchas, para alcanzar la saturación se requiere radiación de radiofrecuencia de potencia muy elevada. Mientras que los pulsos de la NMR en disolución emplean transmisores de unas pocas decenas de watts, la NMR de estado sólido requiere transmisores de varios centenares de watts.

(a) Origen de la anchura de línea en los sólidos

Existen dos contribuciones principales a la anchura de línea en los sólidos. Una es la interacción dipolar magnética directa entre los spines nucleares. Como ya vimos en la discusión del acoplamiento spin-spin, un momento magnético nuclear dará lugar a un campo magnético local

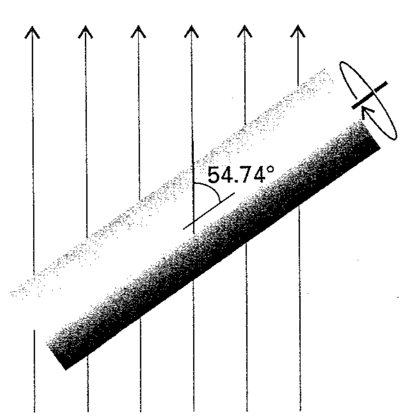
$$\mathcal{B}_{\text{loc}} = -\frac{\gamma\hbar\mu_0 m_I}{4\pi R^3}(1 - 3\cos^2\theta) \tag{34}$$

Contrariamente a lo que ocurre en disolución, este campo no tiene un promedio nulo. Muchos núcleos pueden contribuir al campo local total experimentado por un núcleo determinado, y núcleos diferentes en una muestra pueden experimentar un amplio intervalo de campos. Los campos típicos de dipolo-dipolo son del orden de los 10^{-3} T, que corresponden a desdoblamientos y anchuras de línea del orden de 10^4 Hz.

Una segunda fuente del ensanchamiento de las líneas es la anisotropía del desplazamiento químico. Hemos visto que los desplazamientos químicos surgen de la capacidad del campo externo para generar corrientes electrónicas en las moléculas. En general, esta capacidad depende de la orientación de la molécula respecto al campo aplicado. En disolución, donde la molécula se mueve continuamente, sólo es relevante el desplazamiento químico promedio. Sin embargo, la anisotropía media de las moléculas estacionarias de un sólido no es nula, por lo que moléculas en diferentes orientaciones tienen resonancias a distintas frecuencias. La anisotropía del desplazamiento químico varía también con el ángulo entre el campo aplicado y el eje principal de la molécula según $1 - 3\cos^2\theta$.

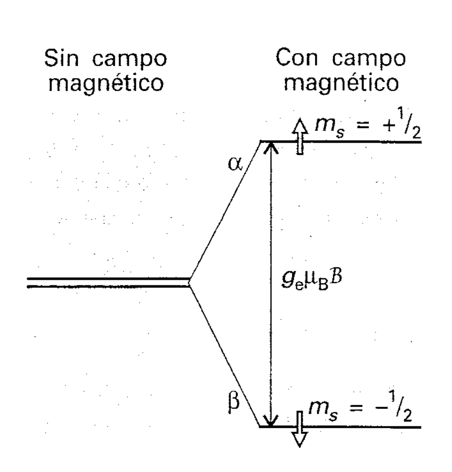
(b) Reducción de la anchura de línea

Afortunadamente, se dispone de técnicas para reducir la anchura de las líneas de las muestras sólidas. Una técnica, la **rotación con ángulo mágico** (MAS), utiliza la dependencia en $(1 - 3\cos^2\theta)$ tanto de la interacción dipolo-dipolo como de la anisotropía de desplazamiento químico. El "ángulo mágico" es el ángulo al que $(1 - 3\cos^2\theta) = 0$, y corresponde a 54.74°. En la técnica, se hace girar la muestra a una velocidad elevada con un ángulo respecto al campo aplicado igual al ángulo mágico (Fig. 18.41). Todas las interacciones dipolares y las anisotropías se promedian al valor correspondiente al ángulo mágico, que es cero. La dificultad de la MAS es que la frecuencia de rotación no puede ser menor que la anchura del espectro, que es del orden del kilohertz. No obstante, actualmente se dispone de sistemas por inyección de gas que permiten girar la muestra hasta los 25 kHz, con lo que ya se ha realizado un trabajo considerable.

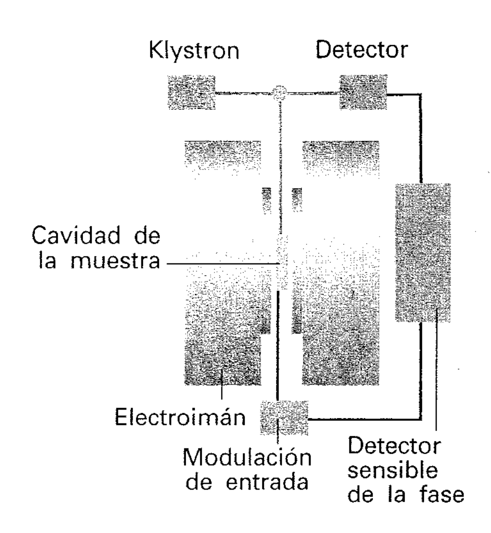


18.41 En la rotación con ángulo mágico (MAS) la muestra gira a 54.74° (esto es, arccos $1/3^{1/2}$) respecto al campo magnético. El movimiento rápido a este ángulo promedia las interacciones dipolo-dipolo y las anisotropías de los desplazamientos químicos anulándolas.

Las técnicas de pulsos y de saturación que ya hemos descrito en esta sección también se pueden usar para reducir las anchuras de línea. El campo dipolar de los protones, por ejemplo, se puede reducir mediante un procedimiento de desacoplamiento. Sin embargo, debido a que el intervalo de intensidades de desacoplamiento es bastante amplio, se requieren potencias de radiofrecuencia del orden de 1 kW. También se han diseñado secuencias elaboradas de pulsos que reducen las anchuras de línea con procedimientos de promedio que utilizan la oscilación del vector magnetización a través de una serie compleja de ángulos.



18.42 Niveles de spin electrónico en un campo magnético. Obsérvese que la energía del estado β es inferior a la del α (puesto que la razón giromagnética de un electrón es negativa). La resonancia se alcanza cuando la frecuencia de la radiación incidente coincide con la frecuencia correspondiente a la diferencia de energía.



18.43 Esquema de un espectrómetro de ESR. Un campo magnético típico es de 0.3 T, que requiere microondas de 9 GHz (3 cm) para alcanzar la resonancia.

Resonancia de spin electrónico

Los niveles de energía de un spin electrónico en un campo magnético $\mathcal{B}$ (Fig. 18.42) son

$$E_{m_s} = g_e\mu_B\mathcal{B}m_s \qquad m_s = \pm\tfrac{1}{2} \tag{35}$$

donde μ_B es el magnetón de Bohr y g_e = 2.0023 (Sección 13.10a). Esta ecuación muestra que la energía de un electrón α ($m_s = +\frac{1}{2}$) aumenta y la de un electrón β ($m_s = -\frac{1}{2}$) disminuye al aumentar el campo magnético, siendo la separación de niveles

$$\Delta E = E_\beta - E_\alpha = g_e\mu_B\mathcal{B} \tag{36}$$

Cuando se expone la muestra a radiación electromagnética de frecuencia ν, se produce una absorción resonante cuando se cumple la condición de resonancia

$$h\nu = g_e\mu_B\mathcal{B} \tag{37}$$

La **resonancia de spin electrónico** (ESR) o **resonancia paramagnética electrónica** (EPR) permite el estudio de moléculas e iones que contienen electrones desapareados mediante la observación de los campos magnéticos a los que entran en resonancia con radiación monocromática. Campos magnéticos de unas 0.3 T (el valor utilizado en la mayoría de espectrómetros de ESR comerciales) corresponden a resonancias con un campo electromagnético de frecuencia 10 GHz (10^{10} Hz) y 3 cm de longitud de onda. Dado que una radiación de 3 cm está en la banda X de la región de microondas del espectro electromagnético, la ESR es una técnica de microondas.

La Figura 18.43 muestra el esquema de un espectrómetro de ESR, formado por una fuente de microondas (klystron), una cavidad en la que se introduce la muestra en un recipiente de vidrio o de cuarzo, un detector de microondas y un imán que genera un campo que puede variar alrededor de 0.3 T. El espectro ESR se obtiene registrando la absorción de microondas a medida que va variando el campo; la Figura 18.44 muestra un espectro típico (el del anión radical benceno, $C_6H_6^-$). La forma peculiar de este espectro que, de hecho, es la

a

Intensidad de campo

18.44 Espectro ESR del anión radical benceno, $C_6H_6^-$, en disolución. a es el desdoblamiento hiperfino del espectro; el centro del espectro está determinado por el factor g del radical.

primera derivada de la absorción, se debe a que la técnica de detección responde a la pendiente de la curva de absorción (Fig. 18.45).

La muestra debe tener spines electrónicos no apareados lo que limita el uso de la ESR, que no tiene una aplicación tan amplia como la NMR. Principalmente se emplea para estudiar radicales generados en reacciones químicas o por irradiación, complejos de metales *d* y moléculas en estados triplete (como las implicadas en la fosforescencia, Sección 17.3b). No es sensible a las moléculas con spines apareados. La muestra puede ser un gas, un líquido o un sólido, aunque el movimiento libre de las moléculas en fase gas genera complicaciones.

18.10 El factor *g*

Como en NMR, los momentos magnéticos de spin interaccionan con el campo magnético local y la condición de resonancia se escribe normalmente como

$$h\nu = g\mu_B B \qquad (38)$$

donde g es el **factor *g*** del radical o complejo.

Ilustración

El centro del espectro ESR del radical metil está en 329.40 mT en un espectrómetro que trabaja a 9.2330 GHz. Por tanto, su factor g es

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B B} = \frac{(6.626\,08 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}) \times (9.2330 \times 10^{9}\ \mathrm{s^{-1}})}{(9.2740 \times 10^{-24}\ \mathrm{J\ T^{-1}}) \times (0.329\,40\ \mathrm{T})} = 2.0027$$

Comentario Muchos radicales orgánicos tienen factores g próximos a 2.0027; los radicales inorgánicos tienen normalmente factores g entre 1.9 y 2.1; los complejos de metales *d* presentan factores g en un amplio intervalo (por ejemplo, de 0 a 4).

Autoevaluación 18.4 ¿A qué campo magnético entraría en resonancia el radical metil en un espectrómetro que trabajara a 9.468 GHz?

[337.8 mT]

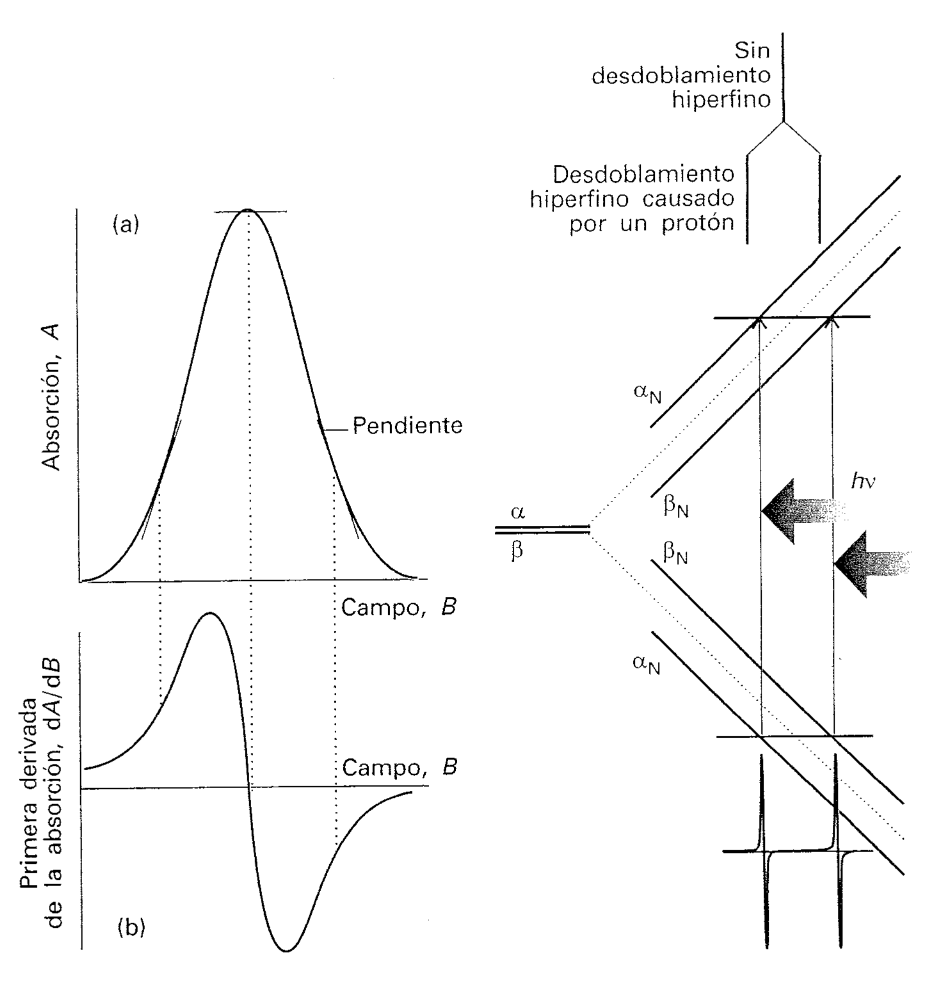
La desviación de g de $g_e = 2.0023$ depende de la capacidad del campo externo para inducir corrientes electrónicas locales en el radical, por lo que su valor proporciona cierta información acerca de la estructura electrónica. Sin embargo, puesto que en muchos radicales el factor g difiere muy poco de g_e (por ejemplo, para el H es 2.003, 1.999 para el NO_2, 2.01 para el ClO_2), su aplicación más importante en química es ayudar a la identificación de las especies presentes en una muestra.

18.11 Estructura hiperfina

La característica más importante de los espectros ESR es su **estructura hiperfina**, que es el desdoblamiento de las líneas individuales de resonancia en sus componentes. En espectroscopia, el término "estructura hiperfina" se aplica a las interacciones entre electrones y núcleos que no están originadas por la carga eléctrica puntual de los núcleos. La causa de la estructura hiperfina en la ESR es la interacción entre el spin electrónico y los momentos dipolares magnéticos de los núcleos presentes en el radical.

(a) Influencia del spin nuclear

Analicemos el efecto sobre el espectro ESR de un único núcleo de H situado en algún punto de un radical. El spin del protón genera un campo magnético y, dependiendo de la orienta-



18.45 Cuando se utiliza una detección sensible a la fase, la señal es la primera derivada de la intensidad de absorción. (a) La absorción; (b) la señal, que es la pendiente de la curva de absorción en cada punto. Obsérvese que el máximo de absorción corresponde al punto en que la derivada cruza el cero.

18.46 La interacción hiperfina entre un electrón y un núcleo de spin $\frac{1}{2}$ genera cuatro niveles de energía en lugar de los dos originales. En consecuencia, el espectro consta de dos líneas (de igual intensidad) en lugar de una. La distribución de intensidades se puede esquematizar mediante un simple diagrama de barras. Las líneas en diagonal muestran las energías de los estados al aumentar el campo externo; la resonancia tiene lugar cuando la separación entre estados coincide con la energía del fotón de microondas.

ción del spin nuclear, el campo que genera se suma o se resta del externo. Por tanto, el campo local total es

$$\mathcal{B}_{\text{loc}} = \mathcal{B} + am_I \qquad m_I = \pm\tfrac{1}{2} \tag{39}$$

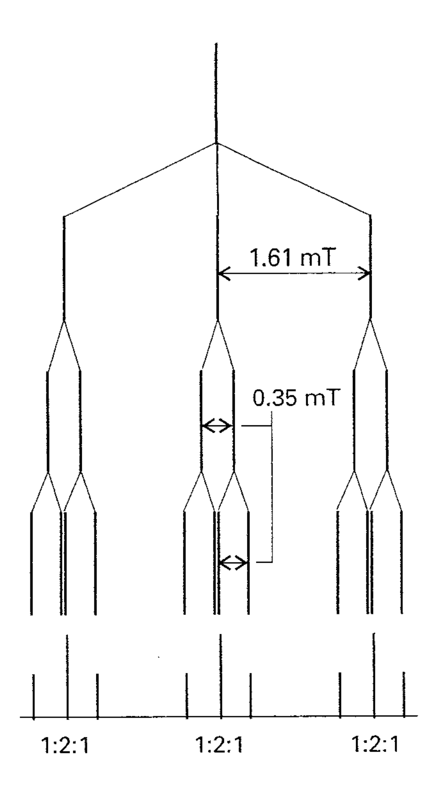
donde a es la **constante de acoplamiento hiperfino**. La mitad de los radicales de una muestra tienen $m_I = +\frac{1}{2}$, de manera que la mitad entran en resonancia cuando el campo aplicado satisface la condición

$$h\nu = g\mu_{\text{B}}(\mathcal{B} + \tfrac{1}{2}a), \quad \text{o } \mathcal{B} = \frac{h\nu}{g\mu_{\text{B}}} - \tfrac{1}{2}a \tag{40a}$$

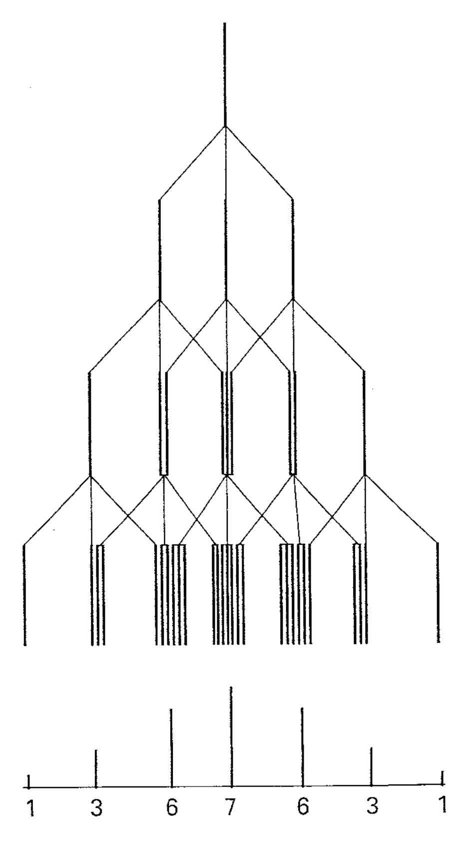
La otra mitad (que tienen $m_I = -\frac{1}{2}$) entran en resonancia cuando

$$h\nu = g\mu_{\text{B}}(\mathcal{B} - \tfrac{1}{2}a), \quad \text{o } \mathcal{B} = \frac{h\nu}{g\mu_{\text{B}}} + \tfrac{1}{2}a \tag{40b}$$

Por tanto, en lugar de una única línea, en el espectro aparecen dos líneas con una intensidad mitad de la original, separadas en a y centradas en el campo determinado por g (Fig. 18.46).



18.47 Análisis de la estructura hiperfina de radicales que contienen un núcleo de ^{14}N (I = 1) y dos protones equivalentes.



18.48 Análisis de la estructura hiperfina de radicales que contienen tres núcleos de ^{14}N equivalentes.

Si el radical contiene un átomo de ^{14}N (I = 1), su espectro ESR está formado por tres líneas de igual intensidad, ya que el núcleo de ^{14}N tiene tres orientaciones posibles de spin, cada una de ellas correspondiente a un tercio de todos los radicales de la muestra. En general, un núcleo de spin I desdobla el espectro en $2I + 1$ líneas hiperfinas de igual intensidad.

Cuando en el radical existen distintos núcleos magnéticos cada uno de ellos contribuye a la estructura hiperfina. En el caso de protones equivalentes (por ejemplo, los dos protones CH_2 del radical CH_3CH_2) algunas de las líneas hiperfinas coinciden. No es difícil ver que si el radical contiene N protones equivalentes, existen $N + 1$ líneas hiperfinas con una distribución de intensidades binomial (esto es, la distribución de intensidades dada por el triángulo de Pascal). El espectro del anión radical benceno de la Figura 18.44, que consta de siete líneas con una relación de intensidades 1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1, es consistente con un radical que contiene seis protones equivalentes.

Ejemplo 18.4 Predicción de la estructura hiperfina de un espectro ESR

Un radical contiene un núcleo de ^{14}N (I = 1) con una constante hiperfina 1.61 mT y dos protones equivalentes ($I = \frac{1}{2}$) con una constante hiperfina 0.35 mT. Predecir la forma del especto ESR.

Método Hay que considerar la estructura hiperfina originada de forma sucesiva por cada tipo de núcleo o grupo de núcleos equivalentes. Así, se desdobla una línea por efecto de un núcleo; a continuación, cada una de estas líneas se desdobla por la acción de un segundo núcleo (o grupo de núcleos) y así sucesivamente. Es preferible empezar con el núcleo que tiene un mayor desdoblamiento hiperfino, aunque se puede realizar otra elección ya que el orden no alterará el resultado.

Respuesta El núcleo de ^{14}N origina tres líneas hiperfinas de igual intensidad separadas 1.61 mT. El primer protón desdobla cada línea en dos espaciadas en 0.35 mT y cada línea de estos dobletes se desdobla de nuevo en dos separadas 0.35 mT (Fig. 18.47). La línea central de cada doblete coincide, de manera que el desdoblamiento de protón origina tripletes 1 : 2 : 1 con una separación interna de 0.35 mT. Por tanto, el espectro está formado por tres tripletes 1 : 2 : 1 equivalentes.

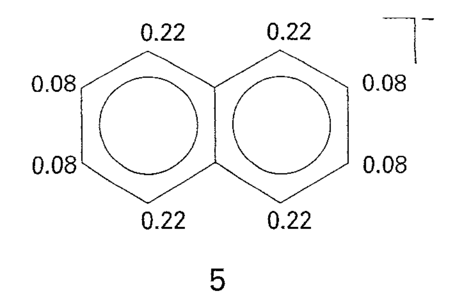
Comentario A menudo, el procedimiento de construcción es más rápido comprobando la existencia de grupos de protones equivalentes que generan un patrón hiperfino característico (en este caso, dos que originan un triplete 1 : 2 : 1) y superponiendo directamente los patrones.

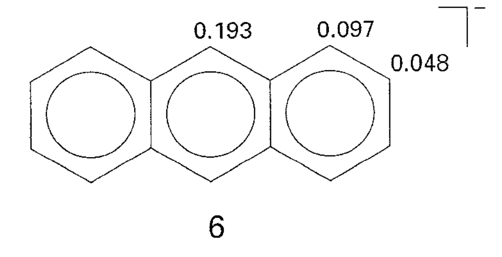
Autoevaluación 18.5 Predecir la forma de un espectro ESR de un radical que contiene tres núcleos de ^{14}N equivalentes.

[Fig. 18.48]

La estructura hiperfina de un espectro ESR es una especie de huella dactilar que ayuda a identificar los radicales presentes en una muestra. Además, dado que la magnitud del desdoblamiento depende de la distribución de electrones no apareados próximos al núcleo magnético presente, el espectro se puede emplear para construir un mapa del orbital molecular ocupado por el electrón no apareado. Por ejemplo, el desdoblamiento hiperfino en el $C_6H_6^-$ es 0.375 mT y un protón cercano a un átomo de C tiene un sexto de la densidad de spines electrónicos no apareados (ya que el electrón está uniformemente distribuido alrededor del anillo), por lo que el desdoblamiento hiperfino originado por un protón en el spin electrónico totalmente confinado a un átomo de C adyacente debería ser de $6 \times 0.375 = 2.25$ mT. Si en otro radical aromático la constante de acoplamiento hiperfino es a, la **densidad de spin**, ρ, que es la probabilidad de que un electrón no apareado se encuentre en un átomo, se puede calcular a partir de la **ecuación de McConnell**:

$$a = Q\rho \qquad (41)$$





con Q= 2.25 mT. En esta ecuación ρ es la densidad de spin en un átomo de C y a es el desdoblamiento hiperfino observado por el átomo de H al que está unido.

Ilustración

La estructura hiperfina del anión radical (naftaleno)⁻ se puede considerar que tiene su origen en la presencia de dos grupos de cuatro protones equivalentes. Los que ocupan las posiciones 1, 4, 5 y 8 del anillo tienen a = 0.490 mT y los de las posiciones 2, 3, 6 y 7 tienen a = 0.183 mT. Las densidades obtenidas utilizando la ecuación de McConnell son 0.22 y 0.08, respectivamente (5).

Autoevaluación 18.6 En (6) se muestra la densidad de spin del (antraceno)⁻. Predecir la forma de su espectro ESR.

[Un triplete 1 : 2 : 1 con una separación de 0.43 mT desdoblado en un quintuplete 1 : 4 : 6 : 4 : 1 con un desdoblamiento de 0.22 mT, desdoblado en un quintuplete 1 : 4 : 6 : 4 : 1 con una separación de 0.11 mT , en total $3 \times 5 \times 5 = 75$ líneas]

(b) Origen de la interacción hiperfina

La interacción hiperfina es una interacción entre momentos magnéticos de un electrón no apareado y el núcleo. Existen dos contribuciones a esta interacción.

Un electrón de un orbital p no está muy cerca del núcleo y, por tanto, el campo que experimenta parece generado por un dipolo magnético puntual. La interacción resultante se denomina **interacción dipolo-dipolo**. La contribución de un núcleo magnético al campo local experimentado por un electrón no apareado viene dada por una expresión parecida a la Ec. 34. Una característica de este tipo de interacción es que es anisotrópica: su magnitud (y su signo) dependen de la orientación del radical respecto al campo aplicado. Además, como ocurre en NMR, cuando el radical puede moverse libremente el promedio de la interacción dipolo-dipolo es cero. Por tanto, la estructura hiperfina debida a la interacción dipolo-dipolo sólo se observa en radicales atrapados en sólidos.

Un electrón s está distribuido esféricamente alrededor del núcleo, de manera que siempre tiene un promedio nulo de interacción dipolo-dipolo con el núcleo, incluso en muestras sólidas. Sin embargo, dado que un electrón s tiene una probabilidad no nula de encontrarse en el núcleo, es incorrecto considerar la interacción como la existente entre dos dipolos puntuales. Un electrón s tiene una interacción de contacto de Fermi con el núcleo que, tal como vimos en la Sección 18.4d, es una interacción magnética que tiene lugar cuando falla la aproximación del dipolo puntual. La interacción de contacto es isotrópica (esto es, independiente de la orientación del radical) y, por tanto, es observable incluso en moléculas de un fluido que se mueven rápidamente (dado que la densidad de spin tiene cierto carácter s).

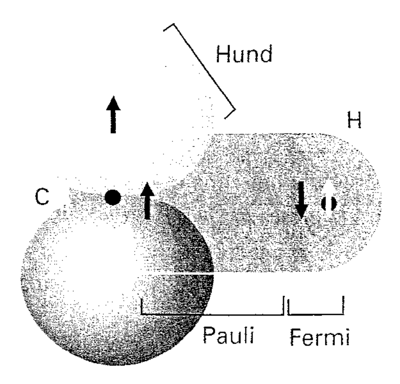
Las interacciones dipolo-dipolo de los electrones p y las interacciones de contacto de Fermi de los electrones s pueden ser bastante elevadas. Por ejemplo, un electrón 2p en un átomo de nitrógeno experimenta un campo medio de unos 3.4 mT debido al núcleo de ^{14}N. Un electrón 1s en un átomo de hidrógeno experimenta un campo de alrededor de 50 mT como consecuencia de su interacción de contacto de Fermi con el protón central. En la Tabla 18.2 se recogen más valores. Las magnitudes de las interacciones de contacto en radicales se pueden interpretar en función del carácter de orbital s del orbital molecular ocupado por el electrón no apareado, mientras que las interacciones dipolo-dipolo se interpretan en función de su carácter p. En consecuencia, el análisis de la estructura hiperfina proporciona información acerca de la composición del orbital y, particularmente, de la hibridación de orbitales atómicos (ver Problema 18.6).

Nos queda aún por explicar la causa de la estructura hiperfina del anión $C_6H_6^-$ y de otros aniones radicales aromáticos. La muestra es un fluido y, dado que los radicales se están moviendo, la estructura hiperfina no puede ser debida a las interacciones dipolo-dipolo. Además, los protones

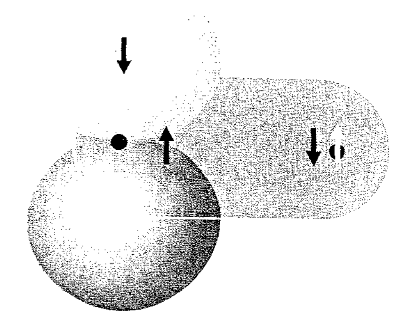
Tabla 18.2* Constantes de acoplamiento hiperfino de átomos, a/mT

Núcleo	Acoplamiento isotrópico	Acoplamiento anisotrópico
^{1}H	50.8 (1s)	
^{2}H	7.8 (1s)	
^{14}N	55.2 (2s)	3.4 (2p)
^{19}F	1720 (2s)	108.4 (2p)

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos*.



(a) Energía baja



(b) Energía elevada

18.49 Mecanismo de polarización para la interacción hiperfina en radicales con electrones π. La ordenación en (a) tiene menor energía que en (b) y, por tanto, existe un acoplamiento efectivo entre el electrón desapareado y el protón.

están en el plano nodal del orbital σ ocupado por el electrón no apareado y la estructura tampoco puede ser debida a la interacción de contacto de Fermi. La explicación está en un **mecanismo de polarización** similar al responsable del acoplamiento spin-spin en NMR. Existe una interacción magnética entre un protón y los electrones σ que tiene como consecuencia que uno de los electrones tenga una mayor probabilidad de estar más cerca (Fig. 18.49). Por tanto, el electrón con spin opuesto es más probable que esté cerca del átomo de C al otro extremo del enlace. El electrón no apareado del átomo de C tiene una energía inferior si es paralelo a este electrón (la regla de Hund favorece electrones paralelos en los átomos) y el electrón no apareado puede detectar de forma indirecta el spin del protón. Los cálculos realizados utilizando este modelo conducen a una interacción hiperfina que está de acuerdo con el valor observado de 2.25 mT.

Ideas clave

☐ resonancia

Resonancia magnética nuclear

18.1 Momentos magnéticos nucleares

☐ núcleos de spin $\frac{1}{2}$

18.2 Energías de los núcleos en campos magnéticos

☐ razón giromagnética
☐ factor nuclear g
☐ magnetón nuclear
☐ frecuencia de Larmor
☐ condición de resonancia (6)
☐ resonancia magnética nuclear (NMR)

18.3 Desplazamiento químico

☐ constante de apantallamiento
☐ desplazamiento químico (10)
☐ núcleos desapantallados
☐ integración
☐ contribución local
☐ contribución de grupos vecinos
☐ contribución del disolvente
☐ contribución diamagnética
☐ contribución paramagnética
☐ fórmula de Lamb (14)
☐ corriente de anillo

18.4 Estructura fina

☐ estructura fina
☐ constante de acoplamiento escalar
☐ ecuación de Karplus (21)
☐ mecanismo de polarización
☐ interacción de contacto de Fermi
☐ núcleos químicamente equivalentes
☐ núcleos magnéticamente equivalentes
☐ espectros de primer orden
☐ espectros fuertemente acoplados
☐ sistema de spin heteronuclear
☐ sistema de spin homonuclear
☐ especie de spin diluido
☐ especie de spin abundante
☐ desacoplamiento de protón

Técnicas de pulsos en NMR

☐ NMR de transformada de Fourier

18.5 El vector magnetización

☐ magnetización
☐ movimiento de precesión
☐ pulso de 90°
☐ desactivación libre de la inducción (FID)

18.6 Anchuras de línea y velocidad de los procesos

☐ relajación de spin
☐ tiempo de relajación longitudinal
☐ tiempo de relajación spin-red
☐ tiempo de relajación transversal
☐ tiempo de relajación spin-spin
☐ ensanchamiento inhomogéneo
☐ tiempo de relajación transversal efectivo (31)
☐ cambio químico
☐ inversión-recuperación
☐ eco de spin
☐ paquete de spin
☐ refocalizado

18.7 El efecto Overhauser nuclear

☐ efecto Overhauser nuclear (NOE)

18.8 NMR bidimensional

☐ NMR bidimensional
☐ espectroscopia de correlación (COSY)

18.9 NMR de estado sólido

☐ rotación de ángulo mágico (MAS)

Resonancia de spin electrónico

☐ resonancia de spin electrónico (ESR)

- ☐ resonancia paramagnética electrónica (EPR)
- ☐ condición de resonancia (38)

18.10 El factor *g*
- ☐ factor *g*

18.11 Estructura hiperfina
- ☐ estructura hiperfina
- ☐ constante de acoplamiento hiperfino
- ☐ densidad de spin
- ☐ ecuación de McConnell (41)
- ☐ interacción dipolo-dipolo
- ☐ mecanismo de polarización

Lecturas adicionales

Artículos de interés general

R.H. Orcutt, A straightforward way to determine relative intensities of spin-spin splitting lines of equivalent nuclei in NMR spectra. *J. Chem. Edu.* **64**, 763 (1987).

T.D. Lash y S.S. Lash, The use of Pascal-like triangles in describing first-order coupling patterns. *J. Chem. Educ.* **64**, 315 (1987).

T.A. Shaler, Generalization of Pascal's triangle to nuclei of any spin. *J. Chem. Educ.* **68**, 853 (1991).

L.J. Schwartz, A step-by-step picture of pulsed (time-domain) NMR. *J. Chem. Educ.* **65**, 959 (1988); idem, 752.

M.-K. Ahn, A comparison of FTNMR and FTIR techniques. *J. Chem. Educ.* **66**, 802 (1989).

D.J. Wink, Spin-lattice relaxation times in ^{1}H NMR spectroscopy. *J. Chem. Educ.* **66**, 810 (1989).

R.W. King y K.R. Williams, The Fourier transform in chemistry. Part 1. Nuclear magnetic resonance: introduction. *J. Chem. Educ.* **66**, A213 (1989); Part 2. Nuclear magnetic resonance: the single pulse experiment. *Ibid.* A243; Part 3. Multiple-pulse experiments. *J. Chem. Educ.* **67**, A9 (1990); Part 4. NMR: two-dimensional methods. *Ibid.* A125; A glossary of NMR terms. *Ibid.* A100.

R. Freeman, Selective excitation in high-resolution NMR. *Chem. Rev.* **91**, 1397 (1991).

D.H. Grant, Paramagnetic susceptibility by NMR: the "solvent correction" reexamined. *J. Chem. Educ.* **72**, 39 (1995).

B.E. Mann, The analysis of first-order coupling patterns in NMR. *J. Chem. Educ.* **72**, 614 (1995).

J.C. Paniagua y A. Moyano, On the way of introducing some basic NMR aspects: from the classical and naive quantum models to the density-operator approach. *J. Chem. Educ.* **73**, 310 (1996).

L.R. Dalton, A. Bain y C.K. Westbrook, Recent advances in electron paramagnetic resonance. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **41**, 389 (1990).

B.H. Suits, Magnetic resonance spectrometers. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **9**, 71. VCH, New York (1994).

R.G. Barnes, Electron paramagnetic resonance. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **5**, 475. VCH, New York (1993).

Textos y fuentes de datos e información

P.J. Hore, *Nuclear magnetic resonance*, Oxford Chemistry Primers. Oxford University Press (1995).

R.J. Abraham, J. Fisher y P. Lofthus, *Introduction to NMR spectroscopy*. Wiley, New York (1991).

R.K. Harris, *Nuclear magnetic resonance spectroscopy*. Longman, London (1986).

A.E. Derome, *Modern NMR techniques for chemistry research*. Pergamon, Oxford (1987).

J.K.M. Sanders y B.K. Hunter, *Modern NMR spectroscopy*. Oxford University Press (1993).

J.K.M. Sanders, E.C. Constable y B.K. Hunter, *Modern NMR spectroscopy: a workbook of chemical problems*. Oxford University Press (1993).

R. Freeman, *A handbook of nuclear magnetic resonance spectroscopy*. Longman, London (1997).

R. Freeman, *Spin choreography: basic steps in high resolution NMR*. Spektrum, Oxford (1997).

H. Günther, *NMR spectroscopy: basic principles, concepts, and applications in chemistry*. Wiley, New York (1995).

D. Canet, *Nuclear magnetic resonance: concepts and methods*. Wiley, New York (1996).

J.N.S. Evans, *Biomolecular NMR spectroscopy*. Oxford University Press (1995).

E.A.V. Ebsworth, D.W.H. Rankin y S. Cradock, *Structural methods in inorganic chemistry*. Blackwell Scientific, Oxford (1991).

R. Drago, *Physical methods for chemists*. Saunders, Philadelphia (1992).

D.M. Grant y R.K. Harris (ed.), *Encyclopedia of nuclear magnetic resonance*, vols. 1-8. Wiley, New York (1996).

N.M. Atherton, *Principles of electron spin resonance*. Ellis Horwood/Prentice-Hall, Hemel Hempstead (1993).

Ejercicios

18.1 (a) ¿Cuál es la frecuencia de resonancia de un protón en un campo magnético de 14.1 T?

18.1 (b) ¿Cuál es la frecuencia de resonancia de un núcleo de ^{19}F en un campo magnético de 16.2 T?

18.2 (a) El ^{32}S tiene un spin nuclear de $\frac{3}{2}$ y un factor g de 0.4289. Calcular las energías de los estados de spin nuclear en un campo magnético de 7.500 T.

18.2 (b) El ^{14}N tiene un spin nuclear de 1 y un factor g de 0.404. Calcular las energías de los estados de spin nuclear en un campo magnético de 11.50 T.

18.3 (a) Calcular la separación de frecuencias entre los niveles de spin nuclear de un núcleo de ^{13}C en un campo magnético de 14.4 T, sabiendo que la razón giromagnética es $6.73 \times 10^7\ T^{-1}\ s^{-1}$.

18.3 (b) Calcular la separación de frecuencias entre los niveles de spin nuclear de un núcleo de ^{14}N en un campo magnético de 15.4 T, sabiendo que la razón giromagnética es $1.93 \times 10^7\ T^{-1}\ s^{-1}$.

18.4 (a) ¿Cuál de los siguientes sistemas tiene la mayor separación entre los niveles de energía: (a) un protón en un espectrómetro NMR de 600 MHz, (b) un deuterón en el mismo espectrómetro?

18.4 (b) ¿Cuál de los siguientes sistemas tiene la mayor separación entre los niveles de energía: (a) un núcleo de ^{14}N en un espectrómetro NMR de 600 MHz, (b) un electrón de un radical en un campo de 0.300 T?

18.5 (a) Calcular la diferencia de energía entre los estados de spin nuclear superior e inferior de un núcleo de ^{14}N en un campo magnético de 15.00 T.

18.5 (b) Calcular el campo magnético necesario para satisfacer la condición de resonancia para protones no apantallados en un campo de radiofrecuencia de 150.0 MHz.

18.6 (a) Utilizar la Tabla 18.1 para predecir los campo magnéticos a los que (a) ^1H, (b) ^2H, (c) ^{13}C entran en resonancia a (i) 250 MHZ, (ii) 500 MHz.

18.6 (b) Utilizar la Tabla 18.1 para predecir los campo magnéticos a los que (a) ^{14}N, (b) ^{19}F, (c) ^{31}P entran en resonancia a (i) 300 MHZ, (ii) 750 MHz.

18.7 (a) Calcular las diferencias de población relativas ($\delta N/N$) de protones en campos de (a) 0.30 T, (b) 1.5 T y (c) 10 T a 25°C.

18.7 (b) Calcular las diferencias de población relativas ($\delta N/N$) de núcleos de ^{13}C en campos de (a) 0.50 T, (b) 2.5 T y (c) 15.5 T a 25°C.

18.8 (a) Los primeros espectrómetros de NMR disponibles trabajaban a una frecuencia de 60 MHz; hoy es usual trabajar con espectrómetros que operan a 600 MHz. ¿Cuáles son las diferencias de población relativas entre los estados de spin del ^{13}C en estos dos espectrómetros a 25°C?

18.8 (b) ¿Cuáles son los valores relativos de los desplazamientos químicos observados para un núcleo en los espectrómetros mencionados en el Ejercicio 18.8a en función de (a) los valores de δ, (b) las frecuencias?

18.9 (a) El desplazamiento químico de los protones del grupo CH_3 del acetaldehído (etanal) es $\delta = 2.20$ y el del protón de CHO es 9.80. ¿Cuál es la diferencia de campo magnético local entre las dos zonas de la molécula cuando el campo aplicado es (a) 1.5 T, (b) 15 T?

18.9 (b) El desplazamiento químico de los protones del grupo CH_3 del dietiléter es $\delta = 1.16$ y el de los protones del CH_2 es $\delta = 3.36$. ¿Cuál es la diferencia de campo magnético local entre las dos zonas de la molécula cuando el campo aplicado es (a) 1.9 T, (b) 16.5 T?

18.10 (a) Esbozar la forma del espectro de ^1H-NMR del acetaldehído (etanal) utilizando $J = 2.90$ Hz y los datos del Ejercicio 18.9a, en un espectrómetro que opera a (a) 250 MHz, (b) 500 MHz.

18.10 (b) Esbozar la forma del espectro de ^1H-NMR del dietiléter utilizando $J = 6.97$ Hz y los datos del Ejercicio 18.9b, en un espectrómetro que opera a (a) 350 MHz, (b) 650 MHz.

18.11 (a) Dos grupos de protones se hacen equivalentes mediante la isomerización de la molécula. A bajas temperaturas, cuando la interconversión es lenta, un grupo tiene $\delta = 4.0$ y el otro $\delta = 5.2$. ¿A qué velocidad de interconversión se mezclarán las dos señales en una sola línea si el espectrómetro opera a 250 MHz?

18.11 (b) Dos grupos de protones se hacen equivalentes mediante la isomerización de una molécula flexible. A bajas temperaturas, cuando la interconversión es lenta, un grupo tiene $\delta = 5.5$ y el otro $\delta = 6.8$. ¿A qué velocidad de interconversión se mezclarán las dos señales en una sola línea si el espectrómetro opera a 350 MHz?

18.12 (a) Esbozar la forma del espectro de ^{19}F-NMR de una muestra natural de iones tetrafluoroborato, BF_4^-, teniendo en cuenta las abundancias relativas de $^{10}BF_4^-$ y $^{11}BF_4^-$.

18.12 (b) A partir de los datos de la Tabla 18.1, predecir la frecuencia necesaria para el ^{31}P-NMR en un espectrómetro de NMR diseñado para observar la resonancia de protón a 500 MHz. Esbozar las resonancias de protón y de ^{31}P en el espectro NMR del PH_4^+.

18.13 (a) Esbozar la forma de un espectro de $A_3M_2X_4$, siendo A, M y X protones con desplazamientos químicos distintos y distinguibles y $J_{AM} > J_{AX} > J_{MX}$.

18.13 (b) Esbozar la forma de un espectro de $A_2M_2X_5$, siendo A, M y X protones con desplazamientos químicos distintos y distinguibles y $J_{AM} > J_{AX} > J_{MX}$.

18.14 (a) ¿Cuáles de las siguientes moléculas tienen grupos de núcleos que son equivalentes químicamente pero no magnéticamente: (a) CH_3CH_3, (b) $CH_2{=}CH_2$?

18.14 (b) ¿Cuáles de las siguientes moléculas tienen grupos de núcleos que son equivalentes químicamente pero no magnéticamente: (a) $CH_2{=}C{=}CF_2$, (b) *cis*- y *trans*-$[Mo(CO)_4(PH_3)_2]$?

18.15 (a) La duración de un pulso de 90° o de 180° depende de la intensidad del campo, $\mathcal{B}_1$. Si un pulso de 90° requiere 10 μs, ¿cuál es la intensidad del campo $\mathcal{B}_1$? ¿Qué tiempo requiere el correspondiente pulso de 180°?

18.15 (b) La duración de un pulso de 90° o de 180° depende de la intensidad del campo, $\mathcal{B}_1$. Si un pulso de 180° requiere 12.5 μs, ¿cuál es la intensidad del campo $\mathcal{B}_1$? ¿Qué tiempo requiere el correspondiente pulso de 90°?

18.16 (a) ¿Qué campo magnético sería necesario para utilizar un espectrómetro ESR de banda X (9 GHz) a fin de observar ^{1}H-NMR y un espectrómetro de 300 MHz para observar ESR?

18.16 (b) Algunos espectrómetros de ESR comerciales utilizan radiación microondas de 8 mm (la banda Q). ¿Qué campo magnético es necesario para satisfacer la condición de resonancia?

18.17 (a) El centro del espectro ESR del hidrógeno atómico está a 329.12 mT, en un espectrómetro que trabaja a 9.2231 GHz. ¿Cuál es el factor g del átomo?

18.17 (b) El centro del espectro ESR del deuterio atómico está a 330.02 mT, en un espectrómetro que trabaja a 9.2482 GHz. ¿Cuál es el factor g del átomo?

18.18 (a) Un radical que contiene dos protones equivalentes muestra un espectro de tres líneas con una distribución de intensidades 1 : 2 : 1. Las líneas se observan a 330.2 mT, 332.5 mT y 334.8 mT. ¿Cuál es la constante de acoplamiento hiperfino para cada protón? ¿Cuál es el factor g del radical sabiendo que el espectrómetro opera a 9.319 GHz?

18.18 (b) Un radical que contiene tres protones equivalentes muestra un espectro de cuatro líneas con una distribución de intensidades 1 : 3 : 3 : 1. Las líneas se observan a 331.4 mT, 333.6 mT, 335.8 mT y 338.0 mT. ¿Cuál es la constante de acoplamiento hiperfino para cada protón? ¿Cuál es el factor g del radical sabiendo que el espectrómetro opera a 9.332 GHz?

18.19 (a) Un radical que contiene dos protones no equivalentes con constantes hiperfinas 2.0 mT y 2.6 mT proporciona un espectro centrado en 332.5 mT. ¿A qué campos se dan las líneas hiperfinas y cuáles son sus intensidades relativas?

18.19 (b) Un radical que contiene tres protones no equivalentes con constantes hiperfinas 2.11 mT, 2.87 mT y 2.89 mT proporciona un espectro centrado en 332.8 mT. ¿A qué campos se dan las líneas hiperfinas y cuáles son sus intensidades relativas?

18.20 (a) Predecir la distribución de intensidades de las líneas hiperfinas del espectro ESR de (a) $\cdot CH_3$, (b) $\cdot CD_3$.

18.20 (b) Predecir la distribución de intensidades de las líneas hiperfinas del espectro ESR de (a) $\cdot CH_2CH_3$, (b) $\cdot CD_2CD_3$.

18.21 (a) El anión radical benceno tiene g = 2.0025. ¿A qué campo debería buscarse la resonancia en un espectrómetro que opera a (a) 9.302 GHz, (b) 33.67 GHz?

18.21 (b) El anión radical naftaleno tiene g = 2.0024. ¿A qué campo debería buscarse la resonancia en un espectrómetro que opera a (a) 9.312 GHz, (b) 33.88 GHz?

18.22 (a) El espectro ESR de un radical con un único núcleo magnético se desdobla en cuatro líneas de igual intensidad. ¿Cuál es el spin nuclear del núcleo?

18.22 (b) El espectro ESR de un radical con dos núcleos equivalentes de un determinado tipo se desdobla en cinco líneas cuyas intensidades están en la proporción 1 : 2 : 3 : 2 : 1. ¿Cuál es el spin de los núcleos?

18.23 (a) Esbozar la forma de las estructuras hiperfinas de los radicales XH_2 y XD_2, siendo X un núcleo con $I = \frac{5}{2}$.

18.23 (b) Esbozar la forma de las estructuras hiperfinas de los radicales XH_3 y XD_3, siendo X un núcleo con $I = \frac{3}{2}$.

Problemas

Problemas numéricos

18.1 Un científico investiga la posibilidad de resonancia de spin de neutrón y dispone de un espectrómetro de NMR comercial que trabaja a 300 MHz. ¿Qué campo es necesario para observar resonancia? ¿Cuál es la diferencia de población relativa a temperatura ambiente? ¿Cuál es el estado de spin de menor energía del neutrón?

18.2 La interconversión dos grupos de protones que tienen δ = 4.0 y δ = 5.2 tiene lugar mediante un cambio conformacional de una molécula flexible. En un espectrómetro de 60 MHz el espectro se convierte en una sola línea a 280 K, pero a 300 MHz para obtener una sola línea hay que incrementar la temperatura hasta 300 K. ¿Cuál es la energía de activación de la interconversión?

18.3 La molécula angular de NO_2 tiene un electrón desapareado; el compuesto se puede atrapar en una matriz sólida o prepararlo en el interior de un cristal de nitrito mediante la irradiación de los iones NO_2^-. Cuando el campo aplicado es paralelo a la dirección OO, el centro del espectro está a 333.64 mT en un espectrómetro que trabaja a 9.302 GHz. Cuando el campo se aplica a lo largo de la bisectriz del ángulo ONO, la resonancia aparece a 331.94 mT. ¿Cuáles son los valores de g en las dos orientaciones?

18.4 En el $\cdot CH_3$ la constante de acoplamiento hiperfino es 2.3 mT. Utilizar la información de la Tabla 18.1 para predecir el desdoblamiento entre las líneas hiperfinas del espectro del $\cdot CD_3$. ¿Cuáles son las anchuras totales de los espectros hiperfinos en cada caso?

18.5 El anión radical p-dinitrobenceno se puede preparar por reducción del p-dinitrobenceno. El anión radical tiene dos núcleos de N equivalentes (I = 1) y cuatro protones equivalentes. Predecir la forma del espectro ESR utilizando a(N) = 0.148 mT y a(H) = 0.112 mT.

18.6 A continuación de este enunciado se muestran las constantes de acoplamiento hiperfino observadas en los aniones radicales (**7**), (**8**) y (**9**) (en mT). Utilizar el valor del anión radical benceno para hacer un mapa de la probabilidad de encontrar un electrón desapareado en el orbital π de cada átomo de C.

Problemas teóricos

18.7 La componente z del campo magnético a una distancia R de un momento magnético paralelo al eje de las z viene dada por la Ec. 22. En un sólido, un protón a una distancia R de otro puede experimentar este campo y el desdoblamiento que provoca se puede utilizar para calcular R. En el yeso, por ejemplo, el desdoblamiento en la resonancia del H_2O se puede interpretar en función de un campo magnético de 0.715 mT generado por un protón y experimentado por el otro. ¿Cuál es la separación entre protones en la molécula de H_2O?

18.8 En un cristal líquido una molécula no puede girar libremente en todas las direcciones y el promedio de las interacciones dipolares puede ser no nulo. Supongamos que una molécula está atrapada de tal manera que, aunque el vector que separa dos protones puede girar libremente alrededor del eje de las z, la colatitud sólo puede variar entre 0 y θ'. Promediar el campo dipolar en este intervalo restringido de orientaciones y confirmar que el promedio se anula cuando $\theta' = \pi$ (correspondiente a una rotación sobre una esfera completa). ¿Cuál es el promedio del campo dipolar local para la molécula de H_2O del Problema 18.7 si se disuelve en un cristal líquido que le permite girar hasta $\theta' = 30°$?

18.9 La forma de una línea espectral, $I(\omega)$, está relacionada con la señal de decaimiento libre de la inducción $G(t)$ por

$$I(\omega) = a\mathrm{Re}\int_0^{\infty} G(t)e^{i\omega t}\,dt$$

donde a es una constante y "Re" es la parte real de la expresión. Calcular la forma de la línea correspondiente a una función de disminución oscilante $G(t) = \cos \omega_0 t\, e^{-t/\tau}$.

18.10 En el contexto del Problema 18.9, demostrar que si $G(t) = (a\cos\omega_1 t + b\cos\omega_2 t)e^{-t/\tau}$, el espectro consta de dos líneas con intensidades proporcionales a a y b y situadas en $\omega = \omega_1$ y ω_2, respectivamente.

Problemas adicionales propuestos por Carmen Giunta y Charles Trapp

18.11 Suponer que el FID de la Figura 18.30 se ha registrado con un espectrómetro de 300 MHz y que el intervalo entre los máximos de las oscilaciones en el FID es 0.10 s. ¿Cuál es la frecuencia de Larmor de los núcleos y el tiempo de relajación spin-spin?

18.12 En un estudio clásico sobre las aplicaciones de la NMR a la medida de barreras rotacionales en moléculas, P.M. Nair y J.D. Roberts [*J. Chem. Soc.* **79**, 4565 (1957)] obtuvieron el espectro ^{19}F-NMR del $F_2BrCCBrCl_2$ a 40 MHz (Figura 18.50). A 193 K, el espectro muestra cinco picos de resonancia. Los picos I y III están separados 160 Hz, igual que el IV y el V. La relación entre la intensidad integrada del pico II y la de los picos I, III, IV y V es aproximadamente de 10 a 1. A 273 K, los cinco picos se superponen en uno. Explicar el espectro y sus cambios con la temperatura. ¿A qué velocidad de interconversión se superponen los picos para dar una sola línea? Calcular la barrera de energía rotacional entre isómeros rotacionales, en el supuesto de que esté relacionada con la velocidad de interconversión entre los isómeros.

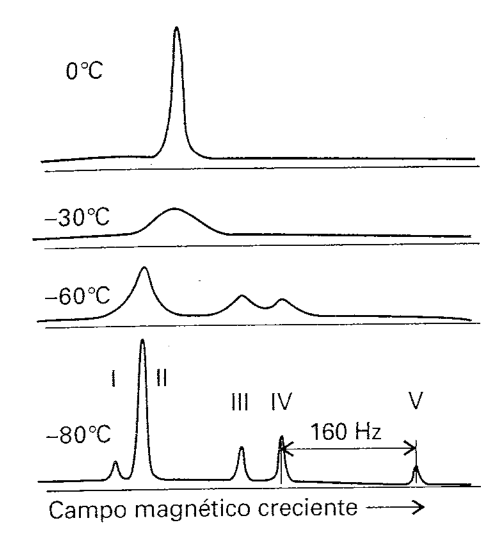


Fig. 18.50

18.13 Para correlacionar los datos de constantes de acoplamiento entre protones vecinos en sistemas del tipo $R_1R_2CHCHR_3R_4$ se han utilizado varias versiones de la ecuación de Karplus (Ec. 21). La versión original [M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2870 (1963)] es $^3J_{HH} = A\cos^2\phi_{HH} + B$. Cuando $R_3 = R_4 = H$, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz; cuando $R_3 = CH_3$ y $R_4 = H$, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz; cuando $R_3 = R_4 = CH_3$, $^3J_{HH} = 11.2$ Hz. Considerar que sólo son importantes las configuraciones alternadas y determinar qué versión de la ecuación de Karplus se ajusta mejor a los datos.

18.14 Podría resultar soprendente que la ecuación de Karplus, que se dedujo para constantes de acoplamiento $^3J_{HH}$, fuera aplicable a acoplamientos entre núcleos vecinos de metales como el estaño. T.N. Mitchell y B. Kowall [*Magn. Reson. Chem.* **33**, 325 (1995)] han estudiado la relación entre $^3J_{HH}$ y $^3J_{SnSn}$ en compuestos del tipo $Me_3SnCH_2CHRSnMe_3$ y han hallado que $^3J_{SnSn} = 78.86\,^3J_{HH} + 27.84$ Hz. (a) ¿Está de acuerdo este resultado con una ecuación tipo Karplus para el estaño? Explicar el razonamiento. (b) Obtener la ecuación de Karplus para $^3J_{SnSn}$ y representarla en función del ángulo diedral. (c) Dibujar la conformación más probable.

18.15 Las sensibilidades relativas de las líneas NMR para igual número de núcleos distintos a temperatura constante y a una frecuencia dada, es $R_\nu \propto (I+1)\mu\omega_0^2$, mientras que para un cierto campo resulta ser $R_B \propto \{(I+1)/I^2\}\mu^3$. A partir de los datos de la Tabla 18.1, calcular estas sensibilidades para el deuterón, ^{13}C, ^{14}N, ^{19}F y ^{31}P relativas al protón. (b) Deducir la ecuación para R_B a partir de la ecuación para R_ν.

19 Termodinámica estadística: los conceptos

Distribución de estados moleculares

19.1 Configuraciones y pesos
19.2 La función de partición molecular

Energía interna y entropía

19.3 La energía interna
19.4 La entropía estadística

Función de partición canónica

19.5 El conjunto canónico
19.6 La información termodinámica en la función de partición
19.7 Moléculas independientes

Ideas clave

Lecturas adicionales

Ejercicios

Problemas

La termodinámica estadística aporta el enlace entre las propiedades microscópicas de la materia y sus propiedades macroscópicas. En este capítulo se introducen dos ideas clave. La primera es la distribución de Boltzmann. Este resultado enormemente importante se ha descrito ya en la Introducción, donde hemos visto que se puede emplear para predecir las poblaciones de los estados. En este capítulo vamos a realizar su deducción en función de la distribución de las partículas entre los estados disponibles. La deducción lleva de forma natural a la introducción de la función de partición, que es el concepto matemático clave de estos dos capítulos. Veremos la interpretación de la función de partición y su cálculo en un cierto número de casos simples. La siguiente parte del capítulo muestra cómo obtener información termodinámica a partir de la función de partición.

En la parte final del capítulo, generalizaremos la discusión para incluir sistemas compuestos de conjuntos de partículas que interaccionan. Se desarrollarán ecuaciones muy similares a las de la primera parte del capítulo, pero de una mayor aplicabilidad.

En los capítulos precedentes de esta parte se ha mostrado que los niveles de energía de las moléculas se pueden calcular, determinar espectroscópicamente y relacionar con sus estructuras. El próximo gran paso será ver cómo se puede utilizar el conocimiento de estos niveles de energía para explicar las propiedades macroscópicas de la materia. Para ello, introduciremos los conceptos de la **termodinámica estadística**, el enlace entre las propiedades moleculares y las propiedades macroscópicas.

El paso crucial para pasar de la mecánica cuántica de moléculas individuales a la termodinámica de muestras macroscópicas será la constatación de que esta última trata del comportamiento *promedio* de un número elevado de moléculas. Por ejemplo, la presión de un gas depende de la fuerza promedio ejercida por sus moléculas, y no es necesario especificar qué moléculas están en cada instante golpeando la pared. Tampoco es necesario considerar las fluctuaciones en la presión debida al distinto número de moléculas que chocan con la pared en cada momento. Las fluctuaciones en la presión son muy pequeñas en comparación con la presión estacionaria: es muy improbable que se produzca una reducción súbita en el número de colisiones o una súbita oleada de ellas.

Este capítulo introduce la termodinámica estadística en dos niveles. El primero es el desarrollo de la distribución de Boltzmann para las partículas individuales que, aunque es de aplicación restringida, tiene la ventaja de llevarnos inmediatamente a un resultado de capital importancia de una forma directa y elemental. Una vez deducida la distribución de Boltzmann, podremos *emplear* ya la termodinámica estadística. Posteriormente (Sección 19.5), extenderemos los mismos argumentos a sistemas compuestos por partículas que interaccionan.

Distribución de estados moleculares

Consideremos un sistema cerrado compuesto por N moléculas. Aunque la energía total, E, sea constante, no es posible definirla a través de su distribución entre las moléculas. Las colisiones conllevan una incesante redistribución de la energía no sólo entre las moléculas sino también entre sus diferentes modos. Lo más cerca posible que podemos estar de la distribución de la energía es analizando la **población** de un estado, el número medio de moléculas que lo ocupan, y planteando que en promedio hay n_i moléculas en el estado de energía ε_i. Las poblaciones de los estados son casi constantes, pero la identidad precisa de las moléculas en cada estado puede cambiar en cada colisión.

El problema que plantearemos en esta sección es el cálculo de la población de estados de cualquier tipo de molécula en cualquier modo de movimiento y a cualquier temperatura. La única restricción que se plantea es que las moléculas deberán ser independientes, en el sentido de que la energía total del sistema es una suma de sus energías individuales. Estamos despreciando (en este punto) la posibilidad de que en el sistema real las interacciones entre las moléculas contribuyan al valor de la energía total. Adoptaremos el **principio de igualdad de probabilidades *a priori*,**[1] aceptando el supuesto de que todas las posibles formas de la distribución de la energía son igualmente probables. Es decir, suponemos, por ejemplo, que los estados vibracionales de una cierta energía tienen la misma probabilidad de ser ocupados que los estados rotacionales de la misma energía.

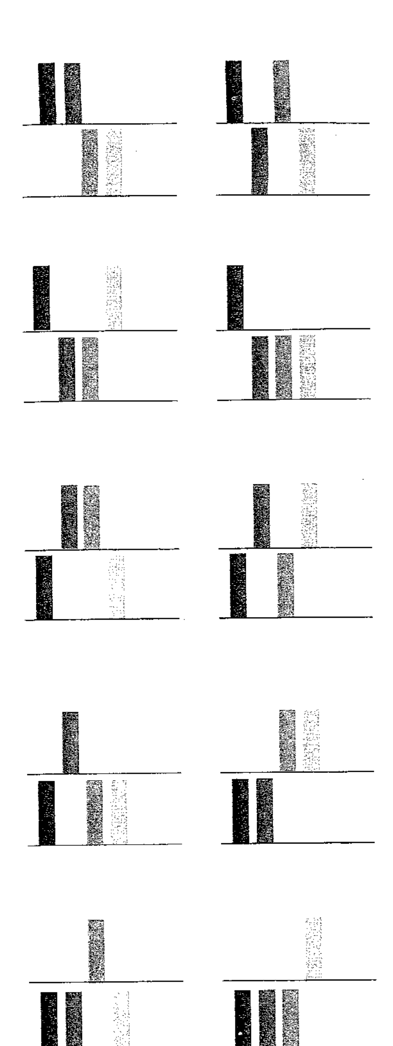
19.1 Configuraciones y pesos

Una molécula individual puede existir con energías ε_0, ε_1 . . . . Tomaremos siempre ε_0, el estado de menor energía, como el cero de energías ($\varepsilon_0 = 0$) y mediremos las otras energías con relación a este estado. Para obtener la energía interna real, U, deberemos añadir una constante a la energía calculada del sistema. Por ejemplo, si consideramos la contribución vibracional a la energía interna, deberemos añadir la energía del punto cero de cualquiera de los osciladores de la muestra.

(a) Configuraciones instantáneas

En cada instante habrá n_0 moléculas en el estado con energía ε_0, n_1 con ε_1, y así sucesivamente. La especificación del conjunto de poblaciones n_0, n_1, . . . en la forma $\{n_0, n_1, \ldots\}$ es una representación de la **configuración** instantánea del sistema. La distribución instantánea fluctúa con el tiempo debido a que las poblaciones cambian. Por ejemplo, una puede ser $\{N, 0, 0, \ldots\}$ que indica que todas las moléculas están en el estado fundamental. Otra puede ser $\{N-2, 2, 0, 0, \ldots\}$, en la que dos moléculas están en el primer estado excitado. La existencia de esta última configuración es intrínsecamente más probable que la de la primera, debido a que se puede conseguir mediante diferentes combinaciones: $\{N, 0, 0, \ldots\}$

1 En este contexto, *a priori* significa *grosso modo* "por lo que sabemos". No hay razón para presuponer otra cosa que no sea que todos los estados tienen la misma probabilidad de ser ocupados independientemente de su naturaleza.



19.1 Mientras que la configuración $\{5, 0, 0, \cdots\}$ se puede conseguir de una sola manera, una configuración $\{3, 2, 0, \cdots\}$ se puede conseguir de 10 maneras diferentes, como las que aquí se muestran, donde los bloques coloreados representan moléculas diferentes.

sólo se puede obtener de una manera, mientras que $\{N-2, 2, 0, \ldots\}$ se puede obtener de $\frac{1}{2}N(N-1)$ maneras diferentes (Fig. 19.1).[2]

Justificación 19.1

Un candidato para ser promocionado a un estado de energía más elevada se puede seleccionar de N maneras diferentes. Hay $N-1$ candidatos para una segunda elección, de forma que el número total de elecciones será $N(N-1)$. Sin embargo, no podemos distinguir la elección (Juan, Pedro) de la (Pedro, Juan) puesto que conducen a las mismas configuraciones. Por tanto, sólo habrá la mitad de las elecciones que conduzcan a configuraciones distintas, y el número total de elecciones posibles será $\frac{1}{2}N(N-1)$.

Si, por efecto de las colisiones, el sistema fluctuara entre las configuraciones $\{N, 0, 0, \ldots\}$ y $\{N-2, 2, 0, \ldots\}$, tendría casi siempre más posibilidades de encontrarse en la segunda, al ser éste un estado más probable (especialmente si N fuera grande). En otras palabras, un sistema con libertad de alternar entre las dos configuraciones mostraría propiedades características casi exclusivamente de la segunda configuración.

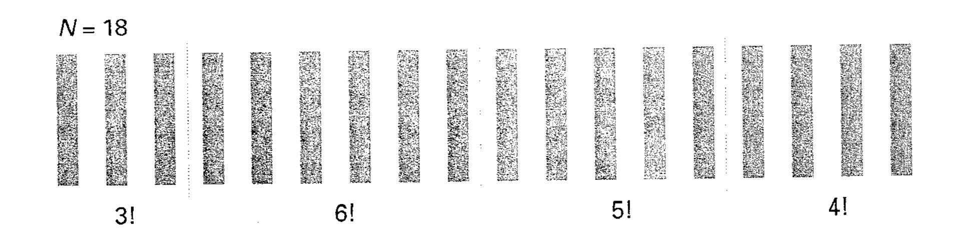
Una configuración general $\{n_0, n_1, \ldots\}$ se puede conseguir de W maneras diferentes, siendo W el llamado peso de la configuración. El peso de la configuración $\{n_0, n_1, \ldots\}$ viene dado por la expresión

$$W = \frac{N!}{n_0!n_1!n_2!\cdots} \tag{1}$$

donde $x!$, x factorial, indica $x(x-1)(x-2)\cdots 1$ y, por definición, $0! = 1$. Esta expresión es una generalización de la fórmula $W = \frac{1}{2}N(N-1)$, y se reduce a ella para la configuración $\{N-2, 2, 0, \ldots\}$.

Justificación 19.2

Consideremos el número de maneras de distribuir N bolas en compartimentos. La primera bola puede ser seleccionada de N maneras diferentes, la siguiente bola de $N-1$ formas diferentes para cada una de las restantes bolas y, así, sucesivamente. Por lo tanto, hay $N(N-1)\cdots 1 = N!$ maneras de seleccionar las bolas para una distribución en los compartimentos. Sin embargo, si hay n_0 bolas en el compartimento etiquetado con ε_0, habrá $n_0!$ maneras diferentes de escogerlas (Fig. 19.2). De forma similar, hay $n_1!$ maneras de escoger n_1 bolas del compartimento etiquetado con ε_1 y, así sucesivamente. Por lo tanto, el número total de maneras distinguibles de distribuir las bolas, de forma que haya n_0 en el compartimento ε_0, n_1 en el compartimento ε_1, etc., sin considerar el orden en que las bolas han sido escogidas, es $N!/n_0!n_1!\cdots$, que es la expresión de la Ec. 1.



19.2 Las 18 moléculas que aquí se muestran pueden ser distribuidas entre cuatro recipientes (diferenciados mediante las líneas verticales) de 18! maneras diferentes, Sin embargo, 3! de las elecciones que ponen tres moléculas en el primer recipiente son equivalentes, 6! que ponen seis moléculas en el segundo recipiente son equivalentes y así sucesivamente. Por tanto, el número de disposiciones distinguibles es 18!/3!6!5!4!.

2 En el presente punto de la argumentación, estamos ignorando el requisito de que la energía total del sistema deba ser constante (la segunda configuración tiene más energía que la primera). La constancia de la energía total se impondrá más adelante en esta sección.

Ilustración

Para calcular el número de maneras de distribuir 20 objetos idénticos con la disposición 1, 0, 3, 5, 10, 1, se trata de analizar la configuración {1, 0, 3, 5, 10, 1} con $N = 20$; por lo tanto, el peso es

$$W = \frac{20!}{1!0!3!5!10!1!} = 9.31 \times 10^8$$

Autoevaluación 19.1 Calcular el peso de una configuración en la que 20 objetos se distribuyen en la disposición 0, 1, 5, 0, 8, 0, 3, 2, 0, 1.

[4.19×10^{10}]

Resulta más conveniente tratar con el logaritmo neperiano del peso, ln W, que con el propio peso. Por ello, necesitaremos la expresión

$$\begin{aligned} \ln W &= \ln\left(\frac{N!}{n_0!n_1!n_2!\cdots}\right) = \ln N! - \ln (n_0!n_1!n_2!\cdots) \\ &= \ln N! - (\ln n_0! + \ln n_1! + \ln n_2! + \cdots) \\ &= \ln N! - \sum_i \ln n_i! \end{aligned}$$

donde en la primera línea hemos usado $\ln (x/y) = \ln x - \ln y$ y en el segundo $\ln (xy) = \ln x + \ln y$. Una de las razones para introducir ln W es que resulta más fácil realizar aproximaciones. En particular, se pueden simplificar los factoriales mediante la **aproximación de Stirling** en la forma[3]

$$\ln x! \approx x \ln x - x \tag{2}$$

Entonces, la expresión aproximada para el peso es

$$\begin{aligned} \ln W &= (N \ln N - N) - \sum_i (n_i \ln n_i - n_i) \\ &= N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i \end{aligned} \tag{3}$$

La segunda línea se deduce observando que la suma de n_i es igual a N, con lo que el segundo y el cuarto término de la derecha de la primera línea se simplifican.

(b) La configuración dominante

Hemos visto que la configuración {N – 2, 2, 0, . . .} domina a {N, 0, 0, . . .} y es fácil creer que habrá otras configuraciones que sean mucho más dominantes que ambas. En efecto, veremos que hay una configuración con un peso tan grande que predomina sobre el resto, de manera que el sistema casi siempre la adoptará. Por tanto, las propiedades del sistema serán características de esta configuración particular dominante. Esta configuración dominante se puede hallar buscando los valores de n_i que hagan máximo el valor de W. Puesto que W es una función de n_i, realizaremos este cálculo variando n_i y buscando los valores que correspondan a $dW = 0$ (igual que para el cálculo del máximo de una función) o, de

3 La forma precisa de la aproximación de Stirling es

$$x! \approx (2\pi)^{1/2} x^{x+\frac{1}{2}} e^{-x}$$

y es aceptable a partir de x mayor que 10. Normalmente trataremos con valores mayores de x, por lo que la versión simplificada de la Ec. 2 será adecuada.

forma equivalente, el valor máximo de ln W. Sin embargo, existen dos dificultades en este procedimiento.

La primera dificultad es que sólo están permitidas las configuraciones que corresponden a un valor especificado y constante de la energía total del sistema. Esta restricción elimina muchas configuraciones; por ejemplo $\{N, 0, 0, \ldots\}$ y $\{N-2, 2, 0, \ldots\}$ tienen energías diferentes, por lo que no pueden existir en el mismo sistema aislado. Por tanto, en la búsqueda de la configuración con mayor peso, deberemos asegurar que la configuración satisfaga también la condición

$$\text{Energía total constante:} \quad \sum_i n_i \varepsilon_i = E \tag{4}$$

donde E es la energía total del sistema.

La segunda dificultad aparece debido a que el número total de partículas también es fijo (N), por lo que no podemos variar de forma arbitraria todas las configuraciones simultáneamente. Así, el aumento de la población de un estado en 1 requiere que la población en otro estado se reduzca en 1. Por tanto, la búsqueda del valor máximo de ln W estará sujeta también a la condición

$$\text{Número de moléculas total:} \quad \sum_i n_i = N \tag{5}$$

(c) La distribución de Boltzmann

Ahora buscaremos el conjunto de números $n_0, n_1, \ldots$ para los que W presenta un máximo. Mostraremos en la *Justificación 19.3* que las poblaciones en la configuración de mayor peso dependen de la energía del estado, de acuerdo con la **distribución de Boltzmann:**

$$\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_j e^{-\beta\varepsilon_j}} \qquad \beta = \frac{1}{kT} \tag{6}$$

donde T es la temperatura termodinámica y k es la constante de Boltzmann.

Justificación 19.3

Ya hemos indicado que resulta más simple hallar la condición para la que ln W es un máximo que tratar directamente con W. Debido a que ln W depende de todas las n_i, cuando una configuración cambia de n_i a $n_i + dn_i$, la función ln W cambia a ln W + d ln W, de donde

$$d \ln W = \sum_i \left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_i}\right) dn_i$$

En el máximo, d ln $W = 0$. Sin embargo, cuando n_i cambia, lo hace sujeto a las dos restricciones:

$$\sum_i \varepsilon_i dn_i = 0 \qquad \sum_i dn_i = 0 \tag{7}$$

La primera restricción nos dice que la energía total no puede cambiar y la segunda nos dice que el número de moléculas tampoco debe cambiar. Estas dos restricciones imposibilitan resolver d ln $W = 0$ directamente a partir del conjunto de ecuaciones $(\partial \ln W/\partial n_i) = 0$, debido a que los dn_i no son todos independientes.

La forma de tener en cuenta estas restricciones fue resuelta por el matemático francés Lagrange, por lo que recibe el nombre de **método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange.** La técnica está descrita en *Información adicional 3*. Todo lo que necesitamos aquí es la regla que dice que *una restricción debe ser multiplicada por una*

constante y añadida a la ecuación principal de la variación. Las variables son tratadas como si fueran independientes y las restricciones se evalúan al final del cálculo.

La técnica se emplea de la siguiente manera. Las dos restricciones se multiplican por las constantes $-\beta$ y α, respectivamente (el signo menos en $-\beta$ se ha incluido por posterior conveniencia), y luego se suman a la expresión para dln W:

$$\mathrm{d}\ln W = \sum_i \left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_i}\right) \mathrm{d}n_i + \alpha \sum_i \mathrm{d}n_i - \beta \sum_i \varepsilon_i \mathrm{d}n_i$$

$$= \sum_i \left\{ \left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_i}\right) + \alpha - \beta\varepsilon_i \right\} \mathrm{d}n_i$$

Todos los $\mathrm{d}n_i$ son tratados de manera independiente. Así, la única manera de satisfacer dln $W = 0$ es establecer que para cada i,

$$\left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_i}\right) + \alpha - \beta\varepsilon_i = 0 \tag{8}$$

cuando n_i tiene su valor más probable.

La expresión para ln W se da en la Ec. 3. Por diferenciación con respecto a n_i, da

$$\left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_i}\right) = \frac{\partial (N \ln N)}{\partial n_i} - \sum_j \frac{\partial (n_j \ln n_j)}{\partial n_i}$$

La derivada del primer término se obtiene de la siguiente manera:

$$\frac{\partial (N \ln N)}{\partial n_i} = \left(\frac{\partial N}{\partial n_i}\right) \ln N + \frac{\partial N}{\partial n_i} = \ln N + 1$$

debido a que $N = n_1 + n_2 + \cdots$ y su derivada con respecto a cualquier ns vale 1. La derivada del segundo término es[4]

$$\sum_j \frac{\partial (n_j \ln n_j)}{\partial n_i} = \sum_j \left\{ \left(\frac{\partial n_j}{\partial n_i}\right) \ln n_j + n_j \left(\frac{\partial \ln n_j}{\partial n_i}\right) \right\}$$

$$= \sum_j \left(\frac{\partial n_j}{\partial n_i}\right) (\ln n_j + 1) = \ln n_i + 1$$

y por lo tanto

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} = -(\ln n_i + 1) + (\ln N + 1) = -\ln \left(\frac{n_i}{N}\right)$$

De la Ec. 8, resulta que

$$-\ln \left(\frac{n_i}{N}\right) + \alpha - \beta\varepsilon_i = 0$$

y por lo tanto que

$$\frac{n_i}{N} = \mathrm{e}^{\alpha - \beta\varepsilon_i}$$

4 Usamos

$$\frac{\partial \ln n_j}{\partial n_i} = \frac{1}{n_j} \left(\frac{\partial n_j}{\partial n_i}\right)$$

Entonces, si $i \neq j$, n_j es independiente de n_i, por lo que $\partial n_j / \partial n_i = 0$. Sin embargo, si $i = j$,

$$\frac{\partial n_j}{\partial n_i} = \frac{\partial n_j}{\partial n_j} = 1$$

En este punto, vemos que

$$N = \sum_j n_j = Ne^{\alpha} \sum_j e^{-\beta\varepsilon_j}$$

(Somos libres para etiquetar los estados con j en lugar de i.) Debido a que N se cancela en ambos lados de dicha igualdad, resulta que

$$e^{\alpha} = \frac{1}{\sum_j e^{-\beta\varepsilon_j}} \qquad (9)$$

y la distribución de Boltzmann de la Ec. 6 se obtiene de forma inmediata. Más adelante justificaremos la relación $\beta = 1/kT$ (Sección 19.3b).

19.2 La función de partición molecular

A partir de ahora escribiremos la distribución de Boltzmann de la siguiente manera

$$p_i = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{q} \qquad (10)$$

donde p_i es la fracción de moléculas en el estado i, $p_i = n_i/N$, y q es la **función de partición molecular**:

$$q = \sum_j e^{-\beta\varepsilon_j} \qquad [11]$$

Algunas veces, la suma en q se expresa de forma ligeramente diferente. Puede suceder que diferentes estados tengan la misma energía y debido a ello den la misma contribución a la suma. Por ejemplo, si g_j estados tienen la misma energía ε_j (de forma que el nivel esté g_j veces degenerado), podemos escribir

$$q = \sum_{\text{niveles } j} g_j e^{-\beta\varepsilon_j} \qquad (12)$$

donde ahora la suma se realiza sobre los niveles de energía (conjuntos de estados con la misma energía), y no sobre los estados individuales.

Ejemplo 19.1 Escribir una función de partición

Escribir una expresión para la función de partición de una molécula lineal (como la del HCl) tratada como un rotor rígido.

Método Para usar la Ec. 12 necesitamos conocer (a) las energías de los niveles, (b) las degeneraciones, el número de estados que pertenecen a cada nivel. Siempre que se calcule una función de partición, las energías de los niveles están expresadas respecto al 0 asignado al estado de menor energía. Los niveles de energía de un rotor rígido lineal fueron calculados en la Sección 16.5c.

Respuesta A partir de la Ec. 16.37, los niveles de energía de un rotor rígido lineal son $hcBJ(J+1)$, con $J = 0, 1, 2, \ldots$. El estado de menor energía tiene energía cero, de forma que no es necesario ningún ajuste a las energías dadas por esta expresión. Cada nivel está formado por $2J + 1$ estados degenerados. Por lo tanto,

$$q = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)}$$

Comentario La suma se puede evaluar numéricamente dando valores a B (a partir de la espectroscopia o por cálculo) y a la temperatura. Por razones que se explicarán en la

Sección 20.2b, esta expresión es válida sólo para rotores lineales no simétricos (por ejemplo, HCl, pero no CO_2; en general para especies $C_{\infty v}$ no para $D_{\infty h}$).

Autoevaluación 19.2 Escribir la función de partición para un sistema de dos niveles, el nivel de menor energía (con energía 0) no degenerado y el nivel de mayor energía (con energía ε) doblemente degenerado.

[$q = 1 + 2e^{-\beta\varepsilon}$]

(a) Una interpretación de la función de partición

Se puede obtener alguna profundización en el significado de la función de partición considerando la dependencia de q con la temperatura. Cuando T está cercana a cero, el parámetro $\beta = 1/kT$ está próximo a infinito. Entonces, cada uno de los términos de la suma excepto uno tiene la forma e^{-x} con $x \to \infty$. La excepción es el término con $\varepsilon_0 \equiv 0$ (o los g_0 términos de energía cero si el nivel fundamental es g_0 veces degenerado), puesto que entonces $\varepsilon_0/kT \equiv 0$ y su valor será g_0, de lo que resulta que

$$\lim_{T\to 0} q = g_0 \qquad (13)$$

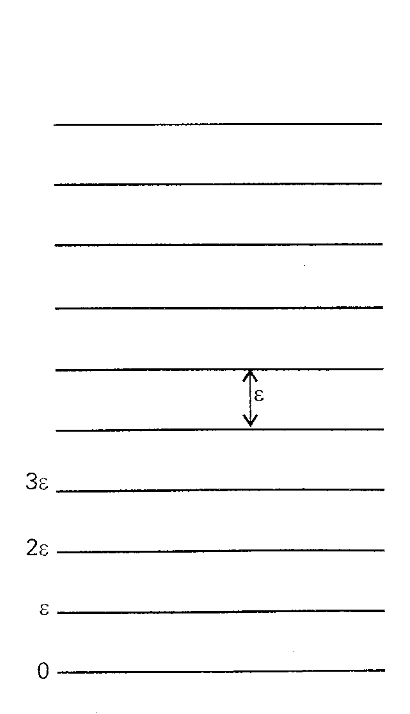
Es decir, a $T = 0$, la función de partición es igual a la degeneración del nivel fundamental.

Consideremos ahora el caso de que T sea lo suficientemente elevada como para que $\varepsilon_j/kT \approx 0$ para cada término de la suma. Puesto que $e^{-x} = 1$ cuando $x = 0$, cada término en la suma ahora contribuirá con 1. De ahí resulta que la suma es igual al número de estados moleculares, que en general es infinito:

$$\lim_{T\to \infty} q = \infty \qquad (14)$$

En algunos casos ideales, la molécula puede tener sólo un número finito de estados; en este caso, el límite superior de q es igual al número de estados. Por ejemplo, si sólo se consideraran los niveles de energía de spin de un radical en un campo magnético, sólo existirían dos estados ($m_s = \pm\frac{1}{2}$). Por lo tanto, se puede esperar que la función de partición para este sistema alcance el valor 2 si T se incrementa hasta infinito.

Vemos que *la función de partición molecular refleja el número medio de estados que son térmicamente accesibles para una molécula a la temperatura del sistema.* A $T = 0$, sólo es accesible el nivel fundamental y $q = g_0$. A temperaturas suficientemente elevadas, virtualmente todos los estados son accesibles y q es consecuentemente elevada.



19.3 Disposición de un sistema de infinitos niveles de energía igualmente espaciados empleados en el cálculo de la función de partición. Un oscilador armónico tiene el mismo espectro de niveles.

Ejemplo 19.2 Evaluación de la función de partición para una disposición uniforme de niveles de energía

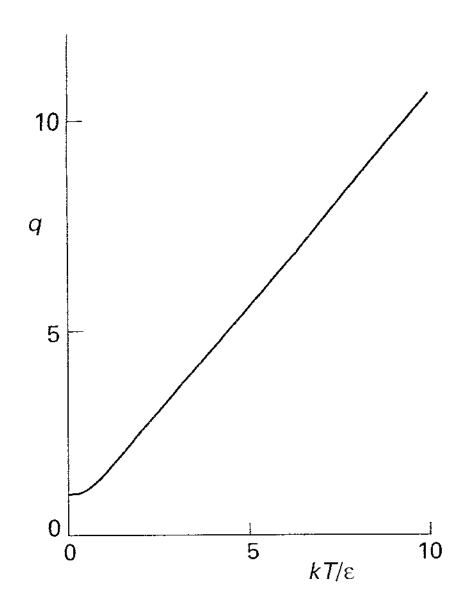
Evaluar la función de partición para una molécula con un número infinito de niveles de energía no degenerados equiespaciados (Fig. 19.3). Estos niveles podrían ser los niveles de energía vibracional de una molécula diatómica en la aproximación armónica.

Método Esperamos que la función de partición aumente desde 1 a $T = 0$ y se aproxime a infinito cuando $T \to \infty$. Para evaluar la Ec. 11 de forma explícita, téngase en cuenta que[5]

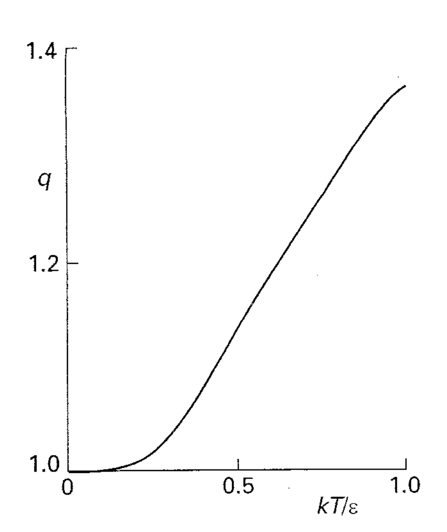
$$1 + x + x^2 + \cdots = \frac{1}{1-x}$$

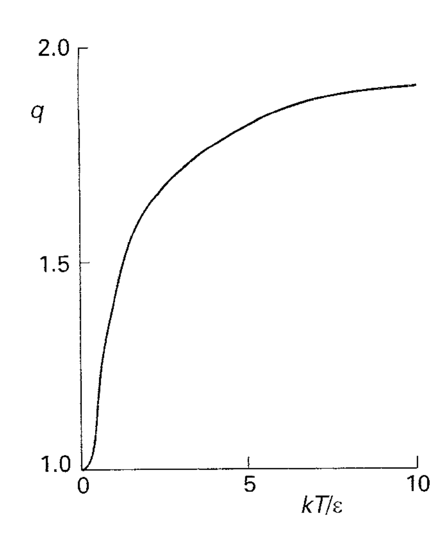
5 La suma de la serie infinita $S = 1 + x + x^2 + \cdots$ se obtiene multiplicando ambos lados por x lo cual da $xS = x + x^2 + x^3 + \cdots = S - 1$. Reorganizando dicha relación resulta

$$S = \frac{1}{1-x}$$



19.4 Función de partición del sistema que se muestra en la Fig. 19.3 (un oscilador armónico) en función de la temperatura.





19.5 Función de partición de un sistema de dos niveles en función de la temperatura. Los dos gráficos difieren en la escala del eje de temperaturas para resaltar la aproximación a 1 cuando $T \to 0$ y la lenta aproximación a 2 cuando $T \to \infty$.

Respuesta Si la separación entre niveles vecinos es ε, la función de partición será

$$q = 1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon} + \cdots = 1 + e^{-\beta\varepsilon} + (e^{-\beta\varepsilon})^2 + \cdots$$
$$= \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon}}$$

Esta expresión se representa en la Figura 19.4: nótese que aumenta de 1 hasta infinito al aumentar la temperatura, como ya se había previsto.

Autoevaluación 19.3 Hallar una representación y una expresión para la función de partición de un sistema con un estado de energía cero y el otro con energía ε.

[$q = 1 + e^{-\beta\varepsilon}$, Fig. 19.5]

A partir de la Ec. 10 y de la expresión derivada para q en el Ejemplo 19.2 para una disposición uniforme de estados con un espaciado ε,

$$q = \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} \qquad (15)$$

resulta que la fracción de moléculas en el estado con energía ε_i, es

$$p_i = (1 - e^{-\beta\varepsilon})e^{-\beta\varepsilon_i} \qquad (16)$$

La variación de p_i con la temperatura se ilustra en la Figura 19.6. Vemos que a temperaturas muy bajas, condiciones en las que q está cerca de 1, sólo está significativamente poblado el estado de menor energía. Al aumentar la temperatura, la población del estado fundamental disminuye y los estados excitados van siendo progresivamente más poblados. Al mismo tiempo, la función de partición aumenta desde la unidad y su valor nos da información sobre el intervalo de estados poblados. El nombre "función de partición" refleja la forma en que q mide la distribución-partición de las moléculas entre los estados accesibles.

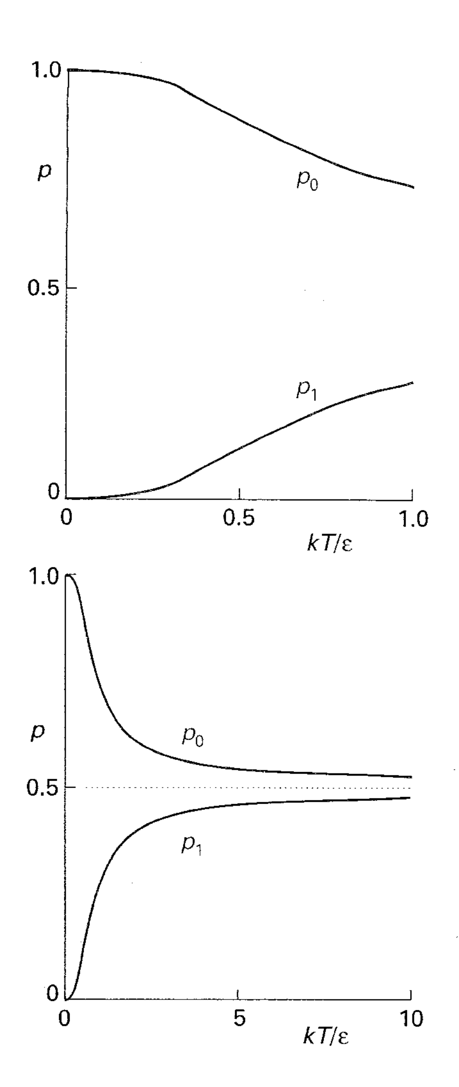
Las expresiones para un sistema de dos niveles desarrollado en la Autoevaluación 19.3 son

$$p_0 = \frac{1}{1 + e^{-\beta\varepsilon}} \qquad p_1 = \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{1 + e^{-\beta\varepsilon}} \qquad (17)$$

Temperatura baja — Temperatura elevada

$\beta\varepsilon$:	3.0	1.0	0.7	0.3
q:	1.05	1.58	1.99	3.86

19.6 Poblaciones de los niveles de energía del sistema mostrado en la Fig. 19.3 a diferentes temperaturas que corresponden a los valores de la función de partición calculados en la Autoevaluación 19.3. Nótese que $\beta = 1/kT$.



19.7 Fracción de la población de los dos estados de un sistema de dos niveles en función de la temperatura (Ec. 17). Nótese que al aproximarse la temperatura a infinito, la población de ambos estados se iguala (y ambas fracciones se aproximan a 0.5).

Estas funciones se han representado en la Figura 19.7. Nótese que las poblaciones tienden hacia la igualdad ($p_0 = 0.5$, $p_1 = 0.5$) cuando $T \rightarrow \infty$. Un error muy común es suponer que todas las moléculas en el sistema se encontrarán en el estado de mayor energía cuando $T = \infty$; sin embargo, a partir de la Ec. 17 vemos que, cuando $T \rightarrow \infty$, la población de los estados se iguala. La misma conclusión es válida también para sistemas de muchos niveles: cuando $T \rightarrow \infty$, *todos los estados llegan a estar igualmente poblados.*

Ejemplo 19.3 Uso de la función de partición para el cálculo de una población

Calcular la proporción de moléculas de I_2 en su estado fundamental y su primer y segundo estado vibracional excitado a 25°C. El número de ondas vibracional es 214.6 cm^{-1}.

Método Los niveles de energía vibracional tienen una separación constante (en la aproximación armónica, Sección 16.9), de forma que la función de partición viene dada por la Ec. 15 y las poblaciones por la Ec. 16. Para emplear la última ecuación, identificaremos el índice i con el número cuántico υ y calcularemos p_υ para $\upsilon = 0$, 1 y 2. A 298.15 K, $kT/hc = 207.226$ cm^{-1}.

Respuesta Nótese, primero, que

$$\beta\varepsilon = \frac{hc\tilde{\nu}}{kT} = \frac{214.6\ \text{cm}^{-1}}{207.226\ \text{cm}^{-1}} = 1.036$$

Así pues, de la Ec. 16 resulta que las poblaciones son

$$p_\upsilon = (1 - e^{-\beta\varepsilon})e^{-\upsilon\beta\varepsilon} = 0.645\ e^{-1.036\upsilon}$$

Por lo tanto, $p_0 = 0.645$, $p_1 = 0.229$, $p_2 = 0.081$.

Comentario El enlace I-I no es rígido y los átomos son pesados: como resultado, las separaciones de energía vibracional son pequeñas a temperatura ambiente y los niveles de energía vibracionales están significativamente poblados. El valor de la función de partición, $q = 1.55$, refleja esta pequeña, aunque significativa, dispersión de poblaciones.

Autoevaluación 19.4 ¿A qué temperatura tendría el nivel $\upsilon = 1$ del I_2 (a) la mitad de la población en el estado fundamental, (b) la misma población que el estado fundamental?

[(a) 445 K, (b) infinita]

(b) Aproximaciones y factorizaciones

En general, no se pueden obtener expresiones analíticas exactas para las funciones de partición. Sin embargo, a menudo se pueden obtener expresiones bastante aproximadas que se puede probar que son muy importantes en un cierto número de aplicaciones químicas. Por ejemplo, la expresión para la función de partición para una partícula de masa m capaz de moverse libremente en un recipiente unidimensional de longitud X se puede evaluar partiendo de que la separación de los niveles de energía es muy pequeña y el número de estados accesibles a temperaturas normales es elevado. Como se verá en la *Justificación 19.4*, en este caso

$$q_X = \left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{1/2} X \qquad (18)$$

Justificación 19.4

Los niveles de energía de una molécula de masa m en un recipiente de longitud X vienen dados por la Ec. 12.7 con $L = X$:

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8mX^2} \qquad n = 1, 2, \ldots$$

El nivel inferior ($n = 1$) tiene una energía $h^2/8mX^2$, con lo que las energías relativas a dicho nivel son

$$\varepsilon_n = (n^2 - 1)\varepsilon \qquad \varepsilon = \frac{h^2}{8mX^2}$$

Por lo tanto, la suma a evaluar es

$$q_X = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-(n^2-1)\beta\varepsilon}$$

Los niveles de energía de traslación están muy próximos en un recipiente de un tamaño típico de laboratorio; por lo tanto, la suma se puede aproximar mediante la integral:

$$q_X = \int_1^{\infty} e^{-(n^2-1)\beta\varepsilon}\, dn$$

La extensión del límite inferior a $n = 0$ y la sustitución de $n^2 - 1$ por n^2 introduce un error despreciable pero convierte la integral en una estándar. Haciendo la sustitución $x^2 = n^2\beta\varepsilon$, se tiene $dn = dx/(\beta\varepsilon)^{\frac{1}{2}}$ y por consiguiente

$$q_X = \left(\frac{1}{\beta\varepsilon}\right)^{1/2}\int_0^{\infty} e^{-x^2}\, dx = \left(\frac{1}{\beta\varepsilon}\right)^{1/2}\left(\frac{\pi^{1/2}}{2}\right) = \left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{1/2} X$$

Se puede aprovechar otra propiedad útil de las funciones de partición para desarrollar expresiones cuando la energía de la molécula proviene de varias fuentes diferentes e independientes: *si la energía es una suma de contribuciones independientes, la función de partición es un producto de funciones de partición de cada uno de los modos de movimiento*. Por ejemplo, supongamos que la molécula que estamos considerando se mueve libremente en tres dimensiones. Tomamos la longitud del recipiente en la dirección y como Y y en la dirección z como Z. La energía total de la molécula ε será la suma de las energías de traslación en las tres direcciones:

$$\varepsilon_{n_1n_2n_3} = \varepsilon_{n_1}^{(X)} + \varepsilon_{n_2}^{(Y)} + \varepsilon_{n_3}^{(Z)} \qquad (19)$$

donde n_1, n_2 y n_3 son los números cuánticos del movimiento en las direcciones x, y y z, respectivamente. Por lo tanto, puesto que $e^{a+b+c} = e^a e^b e^c$, la función de partición se factoriza de la siguiente manera:

$$q = \sum_{\text{total } n} e^{-\beta\varepsilon_{n_1}^{(X)}-\beta\varepsilon_{n_2}^{(Y)}-\beta\varepsilon_{n_3}^{(Z)}} = \sum_{\text{total } n} e^{-\beta\varepsilon_{n_1}^{(X)}} e^{-\beta\varepsilon_{n_2}^{(Y)}} e^{-\beta\varepsilon_{n_3}^{(Z)}}$$

$$= \left(\sum_{n_1} e^{-\beta\varepsilon_{n_1}^{(X)}}\right)\left(\sum_{n_2} e^{-\beta\varepsilon_{n_2}^{(Y)}}\right)\left(\sum_{n_3} e^{-\beta\varepsilon_{n_3}^{(Z)}}\right) = q_X q_Y q_Z \qquad (20)$$

En general es cierto que, *si la energía de una molécula puede ser escrita como la suma de términos independientes, la función de partición es el correspondiente producto de las contribuciones individuales.*

La Ec. 18 nos da la función de partición para el movimiento de traslación en la dirección x. El único cambio para las otras dos direcciones es reemplazar la longitud X por las longitudes Y o Z. Así pues, la función de partición para el movimiento en tres dimensiones es

$$q = \left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{3/2} XYZ \qquad (21)$$

El producto de las longitudes XYZ es el volumen V del recipiente, por lo que podemos escribir

$$q = \frac{V}{\Lambda^3} \qquad \Lambda = h\left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{1/2} = \frac{h}{(2\pi mkT)^{1/2}} \tag{22}$$

La cantidad Λ tiene dimensiones de longitud y se la conoce como la **longitud de onda térmica** de la molécula.

Ilustración

Para calcular la función de partición de traslación de una molécula de H_2 confinada en un vaso de 100 cm^3 a 25°C, usamos m = 2.016 u; así pues,

$$\Lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34}\ \mathrm{J}}{\{2\pi \times (2.016 \times 1.6605 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}) \times (1.38 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}) \times (298\ \mathrm{K})\}^{1/2}}$$

$$= 7.12 \times 10^{-11}\ \mathrm{m}$$

Por lo tanto,

$$q = \frac{1.00 \times 10^{-4}\ \mathrm{m^3}}{(7.12 \times 10^{-11}\ \mathrm{m})^3} = 2.77 \times 10^{26}$$

Para esta molécula ligera son térmicamente accesibles cerca de 10^{26} estados cuánticos, incluso a temperatura ambiente. Muchos estados están ocupados si la longitud de onda térmica (que en este caso vale 71.2 pm) es pequeña en comparación con las dimensiones lineales del recipiente.

Autoevaluación 19.5 Calcular la función de partición de traslación para la molécula D_2 en las mismas condiciones.

[$q = 7.8 \times 10^{26}$, $2^{3/2}$ veces mayor]

Energía interna y entropía

La importancia de la función de partición molecular es que contiene toda la información que se necesita para calcular las propiedades termodinámicas de un sistema de partículas independientes. A este respecto, q juega un papel en la termodinámica estadística muy similar al que juega la función de onda en la mecánica cuántica: q es una especie de función de onda térmica.

19.3 La energía interna

Comenzaremos descubriendo la importancia de q mostrando cómo se obtiene una expresión para la energía interna del sistema.

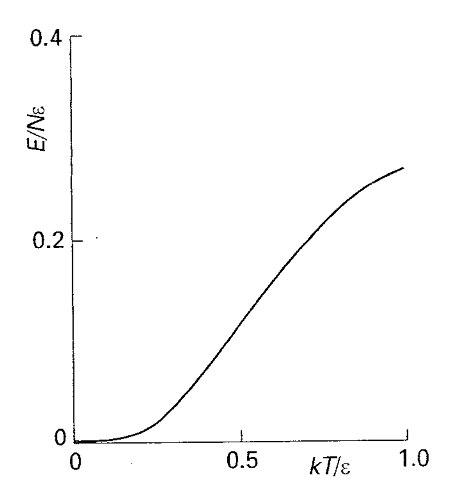
(a) La relación entre U y q

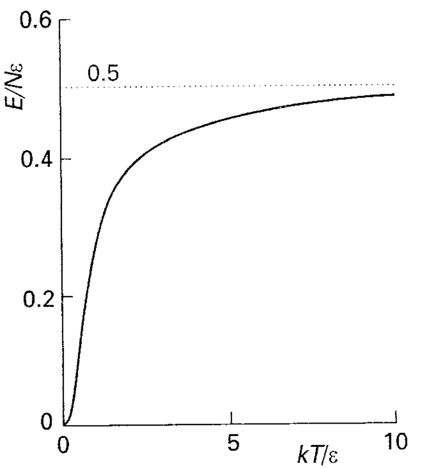
La energía total del sistema es

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i \tag{23}$$

Debido a que la configuración más probable es extremadamente dominante, podemos usar la distribución de Boltzmann para las poblaciones y escribir

$$E = \frac{N}{q}\sum_i \varepsilon_i \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_i} \tag{24}$$





19.8 Energía total de un sistema de dos niveles (expresado como un múltiplo de $N\varepsilon$) en función de la temperatura, en dos escalas de temperatura. El gráfico superior muestra la lenta subida desde el valor de energía cero a temperaturas bajas; la pendiente del gráfico a $T = 0$ es 0 (esto es, la capacidad calorífica es cero a $T = 0$). El gráfico inferior muestra la lenta subida hacia 0.5 cuando $T \rightarrow \infty$, condiciones en las que los dos estados llegan a tener la misma población (ver Fig. 19.7).

Para manipular esta expresión en una forma que sólo implique a q introducimos

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_i} = -\varepsilon_i \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_i}$$

De ello resulta que

$$E = -\frac{N}{q}\sum_i \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_i} = -\frac{N}{q}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}\sum_i \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_i} = -\frac{N}{q}\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}\beta} \tag{25}$$

Ilustración

A partir de la función de partición del sistema de dos niveles $q = 1 + \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}$, podemos deducir que la energía total de N sistemas de dos niveles es

$$E = -\left(\frac{N}{1 + \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}}\right)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}(1 + \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}) = \frac{N\varepsilon \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}}{1 + \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}}$$

$$= \frac{N\varepsilon}{1 + \mathrm{e}^{\beta\varepsilon}}$$

En la Figura 19.8 se representa esta función. Nótese que la energía se anula a $T = 0$, cuando sólo el estado de menor energía (en el cero de energías) está ocupado, y alcanza el valor $\frac{1}{2}N\varepsilon$ cuando $T \rightarrow \infty$, cuando los dos niveles llegan a tener la misma población.

Se deben hacer varias observaciones con relación a la Ec. 25. Debido a que $\varepsilon_0 = 0$ (recuérdese que la medida de energías se realiza desde el nivel de menor energía), E debería ser interpretada como el valor de la energía interna relativa a dicho valor a $T = 0$, $U(0)$. Por lo tanto, para obtener la energía interna convencional, U, debemos añadir la energía interna a $T = 0$:

$$U = U(0) + E \tag{26}$$

En segundo lugar, debido a que la función de partición puede depender de otras variables aparte de la temperatura (por ejemplo, del volumen), la derivada con respecto a β en la Ec. 25 es realmente una derivada *parcial* con estas otras variables constantes. Por lo tanto, la expresión completa que relaciona la función de partición molecular con la energía interna termodinámica de un sistema de moléculas independientes es

$$U = U(0) - \frac{N}{q}\left(\frac{\partial q}{\partial \beta}\right)_V \tag{27a}$$

Una forma equivalente se obtiene introduciendo que $\mathrm{d}x/x = \mathrm{d}\ln x$:

$$U = U(0) - N\left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta}\right)_V \tag{27b}$$

Estas dos ecuaciones confirman el hecho de que sólo necesitamos conocer la función de partición (en función de la temperatura) para calcular la energía interna relativa a su valor a $T = 0$.

(b) El valor de β

Ahora confirmaremos que el parámetro β tiene realmente el valor $1/kT$ que se le ha asignado previamente. Para ello, compararemos la expresión de la equipartición de la energía interna de un gas ideal monoatómico, que en la *Interpretación molecular 2.2* vimos que era

$$U = U(0) + \tfrac{3}{2}nRT \tag{28a}$$

con el valor calculado de la función de partición de traslación (ver *Justificación 19.5*), que es

$$U = U(0) + \frac{3N}{2\beta} \tag{28b}$$

Comparando estas dos expresiones, resulta que

$$\beta = \frac{N}{nRT} = \frac{nN_A}{nN_A kT} = \frac{1}{kT} \tag{29}$$

como se quería probar. (Hemos considerado que $N = nN_A$, siendo n la cantidad de moléculas de gas, N_A el número de Avogadro y $R = N_A k$.)

Justificación 19.5

Para emplear la Ec. 27, introducimos la función de partición de traslación de la Ec. 22:

$$\left(\frac{\partial q}{\partial \beta}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial \beta}\frac{V}{\Lambda^3}\right)_V = V\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}\frac{1}{\Lambda^3} = -3\frac{V}{\Lambda^4}\frac{\mathrm{d}\Lambda}{\mathrm{d}\beta}$$

A partir de la expresión para Λ de la Ec. 22, podemos escribir

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial \beta} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}\left\{\frac{h\beta^{1/2}}{(2\pi m)^{1/2}}\right\} = \frac{1}{2\beta^{1/2}} \times \frac{h}{2(\pi m)^{1/2}} = \frac{\Lambda}{2\beta}$$

obteniendo así

$$\left(\frac{\partial q}{\partial \beta}\right)_V = -\frac{3V}{2\beta\Lambda^3}$$

Entonces, por la Ec. 27*a*,

$$U = U(0) - N\left(\frac{\Lambda^3}{V}\right)\left(-\frac{3V}{2\beta\Lambda^3}\right) = U(0) + \frac{3N}{2\beta}$$

19.4 La entropía estadística

Si es verdad que la función de partición contiene toda la información termodinámica, debe ser posible utilizarla para calcular la entropía además de la energía interna. Puesto que sabemos (a partir de la Sección 4.2) que la entropía está relacionada con la dispersión de la energía y que la función de partición es una medida del número de estados que son térmicamente accesibles, podemos tener la seguridad de que ambas están intrínsecamente relacionadas.

Desarrollaremos la relación entre la entropía y la función de partición en dos etapas. En la primera, justificaremos una de las ecuaciones más célebres de la termodinámica estadística, la **fórmula de Boltzmann** para la entropía:

$$S = k \ln W \tag*{[30]}$$

En esta expresión, W es el peso de la configuración más probable del sistema. En una segunda etapa, expresaremos W en función de la función de partición.

Justificación 19.6

Un cambio en la energía interna

$$U = U(0) + \sum_i n_i \varepsilon_i \tag{31}$$

19.9 (a) Cuando se calienta un sistema, los niveles de energía no cambian pero sí lo hacen sus poblaciones. (b) Cuando se da trabajo a un sistema, son los niveles de energía los que cambian. En este caso, los niveles son los de una partícula en una caja unidimensional estudiados en el Capítulo 12: dependen del tamaño del recipiente y se modifican al disminuir la longitud. Para simplificar la discusión de este punto esencial, hemos mostrado los niveles de energía como equiespaciados; de hecho, su separación aumenta con la energía.

debe surgir de una modificación de los niveles de energía de un sistema (cuando ε_i cambia a $\varepsilon_i + d\varepsilon_i$) o de una modificación de las poblaciones (cuando n_i cambia a $n_i + dn_i$). Por lo tanto, el cambio más general será

$$dU = dU(0) + \sum_i n_i d\varepsilon_i + \sum_i \varepsilon_i dn_i \quad (32)$$

Puesto que los niveles de energía no cambian cuando se calienta un sistema a volumen constante (Fig. 19.9), en ausencia de cualquier cambio distinto al calentamiento

$$dU = \sum_i \varepsilon_i dn_i$$

Sabemos de la termodinámica (y específicamente de la Ec. 5.2) que bajo las mismas condiciones

$$dU = dq_{rev} = TdS$$

Por lo tanto,

$$dS = \frac{dU}{T} = k\beta \sum_i \varepsilon_i dn_i \quad (33)$$

También sabemos que por cambios en la configuración más probable (la única que necesitamos considerar)

$$\left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_i}\right) + \alpha - \beta\varepsilon_i = 0$$

(que es la Ec. 8). Reagrupando términos en dicha expresión, tenemos

$$\beta\varepsilon_i = \left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_i}\right) + \alpha$$

con lo que encontramos que

$$dS = k\sum_i \left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_i}\right) dn_i + k\alpha \sum_i dn_i$$

No obstante, la suma sobre todos los dn_i es cero, debido a que el número de moléculas es constante. Así

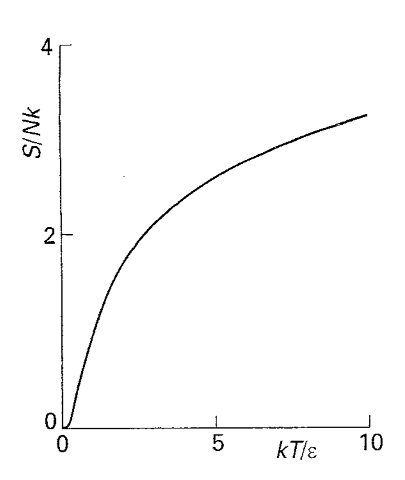
$$dS = k\sum_i \left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_i}\right) dn_i = k(d \ln W) \quad (34)$$

Esta relación sugiere claramente la definición $S = k \ln W$, como en la Ec. 30.

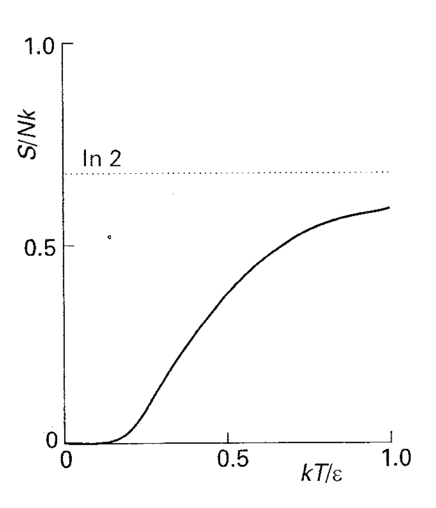
La entropía estadística se comporta exactamente de la misma manera que la entropía termodinámica. Así, si se disminuye la temperatura, el valor de W, al igual que el de S, disminuye debido a que hay menos configuraciones compatibles con la energía total. En el límite $T \to 0$, $W = 1$, por lo que $\ln W = 0$, debido a que sólo una configuración (cada molécula en el estado de menor energía) es compatible con $E = 0$. De todo ello resulta que $S \to 0$ cuando $T \to 0$, lo que es compatible con el Tercer Principio de la Termodinámica, según el cual la entropía de los cristales perfectos se aproxima al ese valor cuando $T \to 0$ (Sección 4.4a).

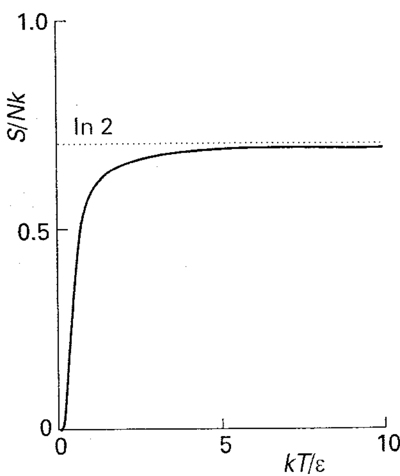
Vamos a relacionar ahora la fórmula de Boltzmann para la entropía con la función de partición. Para ello, sustituyendo la expresión de $\ln W$ de la Ec. 3 en la Ec. 30, como se muestra en la *Justificación 19.7*, se obtiene

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + Nk \ln q \quad (35)$$



19.10 Variación de entropía del sistema que se muestra en la Fig. 19.3 con la temperatura (expresado como múltiplo de Nk). La entropía se aproxima a cero cuando $T \to 0$ y aumenta sin límite cuando $T \to \infty$.





19.11 Variación de entropía del sistema de dos niveles con la temperatura (expresado como múltiplo de Nk). Cuando $T \to \infty$, los dos estados llegan a tener la misma población y S se aproxima a $Nk \ln 2$.

Justificación 19.7

El primer paso es escribir

$$S = k\sum_i (n_i \ln N - n_i \ln n_i) = -k\sum_i n_i \ln\left(\frac{n_i}{N}\right) = -Nk\sum_i p_i \ln p_i \qquad (36)$$

donde $p_i = n_i/N$, la fracción de moléculas en el estado i. De la Ec. 10 resulta que

$$\ln p_i = -\beta\varepsilon_i - \ln q$$

y por lo tanto

$$S = -Nk\left(-\beta\sum_i p_i\varepsilon_i - \sum_i p_i \ln q\right) = k\beta\{U - U(0)\} + Nk \ln q$$

Hemos utilizado el hecho de que la suma sobre los p_i es igual a 1 y la suma sobre $Np_i\varepsilon_i$ es igual a $U - U(0)$ (ver Ec. 31). Puesto que, como ya hemos establecido, $\beta = 1/kT$ la Ec. 35 es inmediata.

Ejemplo 19.4 Cálculo de la entropía de un sistema de osciladores

Calcular la entropía de una colección de N osciladores armónicos independientes y evaluarla usando los datos vibracionales del I_2 a 25°C (Ejemplo 19.3).

Método Para emplear la Ec. 31, usaremos la función de partición para una molécula con los niveles de energía vibracional uniformemente espaciados, Ec. 15. Con la función de partición disponible, la energía interna se puede hallar por diferenciación (como en la Ec. 27*a*), combinando las dos ecuaciones para dar S.

Respuesta La función de partición molecular dada por la Ec. 15 es

$$q = \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon}}$$

La energía interna se obtiene empleando la Ec. 27*a*:

$$U - U(0) = -\frac{N}{q}\left(\frac{\partial q}{\partial \beta}\right)_V = \frac{N\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} = \frac{N\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1}$$

Por lo tanto, la entropía es

$$S = Nk\left\{\frac{\beta\varepsilon}{e^{-\beta\varepsilon} - 1} - \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon})\right\}$$

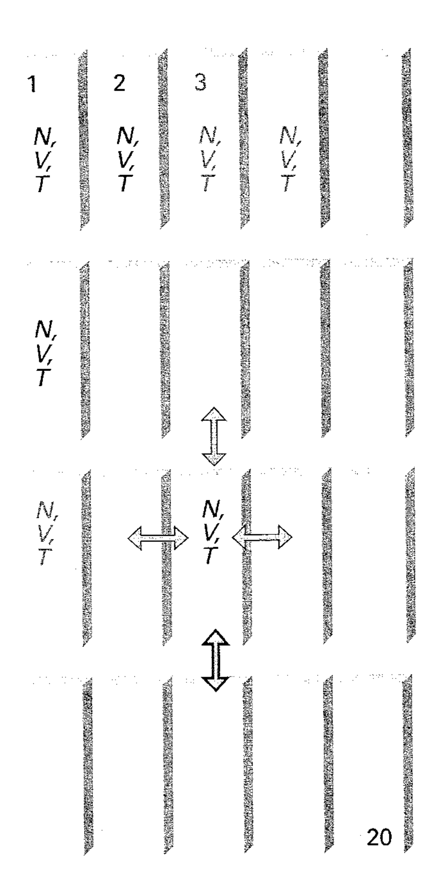
Esta función se representa en la Figura 19.10. Para el I_2 a 25°C, $\beta\varepsilon = 1.036$ (Ejemplo 19.3), así que $S_m = 8.38\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$.

Autoevaluación 19.6 Evaluar la entropía molar de N sistemas de 2 niveles y representar la expresión resultante. ¿Cuál es la entropía cuando los dos estados son igualmente accesibles térmicamente?

[$S/Nk = \beta\varepsilon/(1 + e^{\beta\varepsilon}) + \ln(1 + e^{-\beta\varepsilon})$; ver Fig. 19.11; $S = Nk \ln 2$]

Función de partición canónica

En esta sección veremos cómo podemos generalizar nuestras conclusiones para incluir sistemas compuestos por moléculas que interaccionan. También veremos cómo se obtiene la función de partición molecular a partir de una forma más general de la función de partición que aquí se desarrollará.



19.12 Representación del colectivo canónico con $\tilde{N} = 20$. Las réplicas individuales del sistema real tienen todas la misma composición y volumen. Todas ellas están en contacto térmico, por lo que todas tienen la misma temperatura. Se puede transferir energía entre ellas en forma de calor, por lo que no tienen por qué tener todas la misma energía. La energía total ($\tilde{E}$) de las 20 réplicas es una constante, puesto que globalmente el colectivo es un conjunto aislado.

19.5 El conjunto canónico

Cuando se necesita tratar con sistemas de partículas que interaccionan, es crucial introducir un nuevo concepto, el de **colectivo**. Como la mayoría de los términos científicos, dicho término tiene básicamente su significado normal de "colección", pero ha sido convenientemente precisado y refinado.

(a) El concepto de colectivo

Para construir un colectivo, tomamos un sistema cerrado de volumen, composición y temperatura especificados y pensamos en el como si estuviera replicado $\tilde{N}$ veces (Fig. 19.12). Consideremos que todos los sistemas cerrados idénticos pueden estar en contacto térmico con cualquier otro, de forma que pueden intercambiar energía. La energía total de todos los sistemas es $\tilde{E}$ y puesto que están en equilibrio térmico, tienen la misma temperatura, T. A esta colección imaginaria de réplicas del sistema real con la misma temperatura se le conoce con el nombre de **colectivo canónico**.[6]

Una característica importante de un colectivo es que es una colección de réplicas *imaginarias* del sistema, lo que nos da la libertad de escoger el número de elementos, que puede ser tan elevado como queramos; cuando se considere apropiado, haremos tender $\tilde{N}$ a infinito.[7] El número de elementos del colectivo en un estado con energía E_i se indica por $\tilde{n}_i$ y hablaremos de la configuración del colectivo (por analogía con la configuración de un sistema empleada en la Sección 19.1) y de su peso, $\tilde{W}$.

(b) Configuraciones dominantes

Al igual que en la Sección 19.1, algunas de las configuraciones del colectivo serán mucho más probables que las otras. Por ejemplo, es muy improbable que la totalidad de la energía total, $\tilde{E}$, se acumule en un sistema. Por analogía con la discusión anterior, podemos anticipar que habrá una configuración dominante y que podremos evaluar las propiedades termodinámicas haciendo promedios sobre el colectivo empleando esta configuración individual más probable. En el **límite termodinámico** de $\tilde{N} \to \infty$, esta configuración dominante es con mucho la más probable y prácticamente domina por completo las propiedades del sistema.

La discusión cuantitativa sigue el argumento de la Sección 19.1 con la sustitución de N y n_i por $\tilde{N}$ y $\tilde{n}_i$. El peso de la configuración $\{\tilde{n}_0, \tilde{n}_1, \ldots\}$ es

$$\tilde{W} = \frac{\tilde{N}!}{\tilde{n}_0!\tilde{n}_1!\cdots} \qquad (37)$$

La configuración de mayor peso, sujeta a las restricciones de que la energía total del colectivo, $\tilde{E}$, sea constante y de que el número total de elementos esté fijado a $\tilde{N}$, viene dada por la **distribución canónica**:

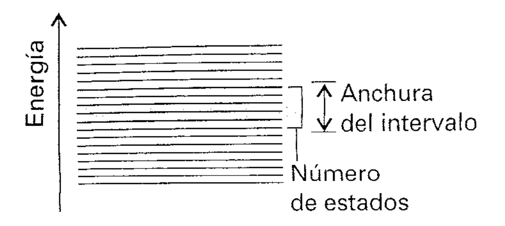
$$\frac{\tilde{n}_i!}{\tilde{N}} = \frac{e^{-\beta E_i}}{Q} \qquad Q = \sum_i e^{-\beta E_i} \qquad (38)$$

La cantidad Q, que será función de la temperatura, se llama **función de partición canónica**.

6 La palabra "canon" significa "según una regla". Existen otros dos colectivos importantes. En el *colectivo microcanónico* la condición de temperatura constante se reemplaza por el requisito de que todos los sistemas tienen que tener exactamente la misma energía: cada sistema individual es un sistema aislado. En el *colectivo macrocanónico* (o gran canónico) el volumen y la temperatura del sistema son los mismos, pero son sistemas abiertos, lo que quiere decir que podemos suponer que la materia es capaz de intercambiarse entre los sistemas; la composición de cada sistema individual fluctuará, pero ahora el potencial químico será el mismo para todos los sistemas:

Colectivo microcanónico: mismas N, V, E
Colectivo canónico: mismas N, V, T
Colectivo macrocanónico: mismas μ, V, T

7 Nótese que $\tilde{N}$ no está relacionado con N, que es el número de moléculas en el sistema real; $\tilde{N}$ es el número de réplicas imaginarias del sistema.



19.13 La densidad de estados es el número de estados en un intervalo de energía dividido por la anchura del intervalo.

(c) Fluctuaciones de la distribución más probable

La forma de la distribución canónica en la Ec. 38 es sólo *aparentemente* una función exponencial decreciente de la energía del sistema. Debemos apreciar que la Ec. 38 da la probabilidad de que un elemento del colectivo se encuentre en el estado individual i del sistema entero de energía E_i. En efecto, habrá numerosos estados con energías casi idénticas. Por ejemplo, en un gas, las identidades de las moléculas con movimientos lentos o rápidos pueden cambiar sin apenas afectar a la energía total. La **densidad de estados**, número de estados en un intervalo de energía dividido por la amplitud del intervalo (Fig. 19.13), es una función fuertemente creciente de la energía. El resultado es que la probabilidad de que un elemento de un colectivo tenga una energía concreta (distinto de estar en un estado especificado) viene dada por la Ec. 38, una función fuertemente decreciente, multiplicada por una función fuertemente creciente (Fig. 19.14). Por lo tanto, la distribución global es una función con un pico muy pronunciado. Concluimos, pues, que la mayoría de elementos del colectivo tiene una energía muy cercana a su valor medio.

19.6 La información termodinámica en la función de partición

Al igual que la función de partición molecular, la función de partición canónica contiene toda la información termodinámica del sistema. Sin embargo, Q es más general que q debido a que no asume que las moléculas son independientes. Por lo tanto podemos emplear Q para discutir las propiedades de las fases condensadas y de los gases reales donde las interacciones moleculares son importantes.

(a) La energía interna

Si la energía total de un colectivo es $\tilde{E}$ y hay $\tilde{N}$ elementos, la energía media de un elemento es $E = \tilde{E}/\tilde{N}$. Emplearemos dicha cantidad para calcular la energía interna del sistema en el límite de $\tilde{N}$ (y $\tilde{E}$) tendiendo a infinito:

$$U = U(0) + E = U(0) + \frac{\tilde{E}}{\tilde{N}} \quad \text{cuando } \tilde{N} \rightarrow \infty \tag{39}$$

La fracción, $\tilde{p}_i$, de elementos del colectivo en un estado i con energía E_i viene dada por la Ec. 10 según

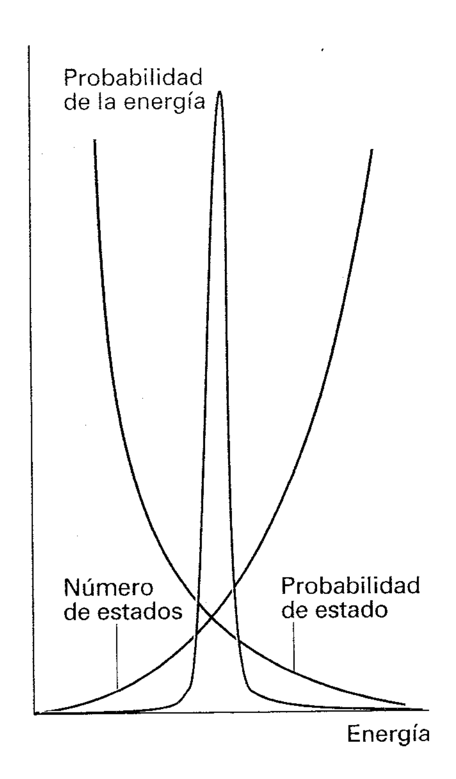
$$\tilde{p}_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Q} \tag{40}$$

De ahí resulta que la energía interna es

$$U = U(0) + \sum_i \tilde{p}_i E_i = U(0) + \frac{1}{Q}\sum_i E_i e^{-\beta E_i} \tag{41}$$

Por el mismo argumento que condujo a la Ec. 27,

$$U = U(0) - \frac{1}{Q}\left(\frac{\partial Q}{\partial \beta}\right)_V = U(0) - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_V \tag{42}$$



19.14 Para construir la forma de la distribución de los elementos del conjunto canónico en función de sus energías, multiplicamos la probabilidad de que cualquier elemento esté en un estado de energía dada, Ec. 38, por el número de estados correspondientes a esta energía (una función abruptamente creciente). El producto es una función con un pico muy pronunciado alrededor de la energía media, lo que indica que la mayoría de los elementos tiene dicha energía.

(b) La entropía

El peso total, $\tilde{W}$, de una configuración del colectivo es el producto del peso medio W de cada elemento del colectivo, $\tilde{W} = W^{\tilde{N}}$. Así, podemos calcular S a partir de

$$S = k \ln W = k \ln \tilde{W}^{1/\tilde{N}} = \frac{k}{\tilde{N}} \ln \tilde{W} \tag{43}$$

Con lo que resulta que, por el mismo argumento empleado en la Sección 19.4,

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + k \ln Q \tag{44}$$

19.7 Moléculas independientes

Ahora veremos cómo recobrar la función de partición molecular a partir de la función de partición canónica, que es más general, cuando las moléculas son independientes. Cuando las moléculas son independientes y distinguibles (en el sentido que describiremos), la relación entre Q y q es

$$Q = q^N \tag{45}$$

Justificación 19.8

La energía total de una colección de N moléculas independientes es la suma de las energías de las moléculas. Por lo tanto, podemos escribir que la energía total de un estado i del sistema es

$$E_i = \varepsilon_i(1) + \varepsilon_i(2) + \cdots + \varepsilon_i(N)$$

En esta expresión, $\varepsilon_i(1)$ es la energía de la molécula 1 cuando el sistema está en el estado i, $\varepsilon_i(2)$ es la energía de la molécula 2 cuando el sistema está en el mismo estado i y así sucesivamente. Así pues, la función de partición canónica será

$$Q = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i(1) - \beta\varepsilon_i(2) - \cdots - \beta\varepsilon_i(N)}$$

La suma sobre los estados del sistema se puede desdoblar dejando que cada molécula pueda estar en todos sus estados individuales (aunque encontraremos una salvedad importante en breve). Por lo tanto, en vez de sumar sobre todos los estados i del sistema, podremos sumar sobre todos los estados individuales i de la molécula 1, todos los estados i de la molécula 2 y así sucesivamente. Reescribiendo la expresión inicial nos da

$$Q = \left(\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}\right)\left(\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}\right)\cdots\left(\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}\right) = \left(\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}\right)^N = q^N$$

(a) Moléculas distinguibles e indistinguibles

Si todas las moléculas son idénticas y tienen libertad de movimiento a través del espacio, no podremos distinguirlas y la relación $Q = q^N$ no será válida. Supongamos que la molécula 1 está en algún estado a, la molécula 2 está en b y la molécula 3 está en c; entonces un elemento del colectivo tendrá una energía $E = \varepsilon_a + \varepsilon_b + \varepsilon_c$. Sin embargo, este elemento es indistinguible de otro formado poniendo la molécula 1 en el estado b, la molécula 2 en el estado c y la molécula 3 en el estado a, o de cualquier otra permutación. Hay seis permutaciones en total y $N!$ en general. Si las moléculas son indistinguibles, hemos contado demasiados estados al pasar de la suma sobre todos los estados del sistema a la suma sobre todos los estados moleculares, de manera que escribiendo $Q = q^N$ sobreestimamos el valor de Q. El argumento detallado es bastante complicado pero, excepto a muy bajas temperaturas, es correcto afirmar que el factor de corrección es $1/N!$. Por lo tanto:

(a) Para moléculas independientes y distinguibles: $Q = q^N$ (46*a*)

(b) Para moléculas independientes e indistinguibles: $Q = \dfrac{q^N}{N!}$ (46*b*)

Para que las moléculas sean indistinguibles deben ser del mismo tipo: un átomo de Ar nunca será indistinguible de un átomo de Ne. Sin embargo, su identidad no es el único criterio. Por ejemplo, cada una de las moléculas idénticas en un cristal puede ser "etiquetada" con un conjunto de coordenadas. Por lo tanto, las moléculas idénticas en una red serán distinguibles debido a que los lugares que ocupan son distinguibles, por lo que usaremos la Ec. 46*a* para cualquiera de sus modos que podamos considerar independientes de sus vecinos. La Ec. 46*a* también es aplicable a una colección de N moléculas situadas, cada una de

ellas, en su propia caja. Por otra parte, las moléculas idénticas en un gas tienen libertad para moverse a diferentes posiciones y no hay forma de mantener el control sobre la identidad de una molécula dada; usaremos, por tanto, la Ec. 46*b*.

(b) Entropía de un gas monoatómico

Una aplicación importante de este planteamiento es el desarrollo (como se mostrará en la *Justificación 19.9*) de la **ecuación de Sackur-Tetrode** para la entropía de un gas monoatómico:

$$S = nR\ln\left(\frac{e^{5/2}V}{nN_A\Lambda^3}\right) \qquad \Lambda = \frac{h}{(2\pi mkT)^{1/2}} \tag{47a}$$

Puesto que el gas es ideal, podemos emplear la relación $V = nRT/p$ para expresar la entropía en términos de la presión como

$$S = nR\ln\left(\frac{e^{5/2}kT}{p\Lambda^3}\right) \tag{47b}$$

Justificación 19.9

Para un gas de moléculas independientes, Q se debe reemplazar por $q^N/N!$, de forma que la Ec. 44 se convierte en

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + Nk\ln q - k\ln N!$$

Puesto que el número de moléculas ($N = nN_A$) en una muestra típica es elevado, podemos emplear la aproximación de Stirling (Ec. 2) para escribir

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + Nk\ln q - k(N\ln N - N)$$

El único modo de movimiento para un gas monoatómico es la traslación, por lo que la función de partición será $q = V/\Lambda^3$ (Ec. 22), donde Λ es la longitud de onda térmica. La energía interna viene dada por la Ec. 28, de manera que la entropía es

$$S = \tfrac{3}{2}nR + nR\left(\ln\frac{V}{\Lambda^3} - \ln nN_A + 1\right)$$

$$= nR\left(\ln e^{3/2} + \ln\frac{V}{\Lambda^3} - \ln nN_A + \ln e\right)$$

que, reagrupando términos, conduce a la Ec. 47.

Ejemplo 19.5 Uso de la ecuación de Sackur-Tetrode

Calcular la entropía molar estándar del argón gas a 25°C.

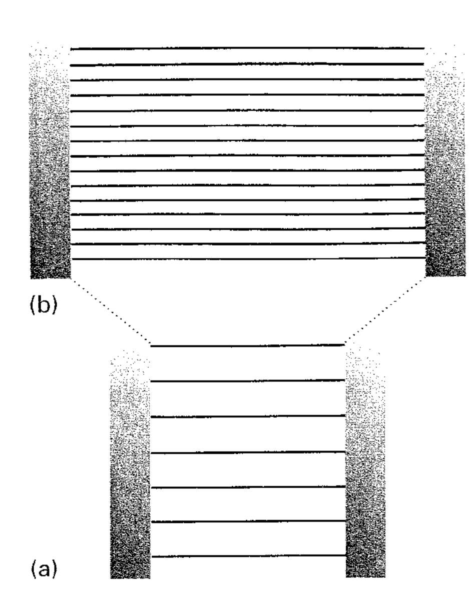
Método Para calcular la entropía *molar*, S_m, a partir de la Ec. 47*b*, dividir ambos lados por n. Para calcular la entropía *molar estándar*, $S_m^{\ominus}$, introducir $p = p^{\ominus}$ en la expresión para S_m:

$$S_m^{\ominus} = R\ln\left(\frac{e^{5/2}kT}{p^{\ominus}\Lambda^3}\right)$$

Respuesta La masa de un átomo de Ar es $m = 39.95$ u. A 25°C, su longitud de onda térmica es 16.0 pm (realizando el mismo tipo de cálculo que en la *Ilustración* que sigue a la Ec. 22). Por lo tanto,

$$S_m^{\ominus} = R\ln\left\{\frac{e^{5/2}\times(4.12\times10^{-21}\,\text{J})}{(10^5\,\text{N m}^{-2})\times(1.60\times10^{-11}\,\text{m})^3}\right\}$$

$$= 18.6R = 155\ \text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}$$



19.15 Al aumentar la anchura del recipiente [de (a) a (b)], los niveles de energía se juntan más (según $1/L^2$) y, en consecuencia, hay más estados accesibles térmicamente a una misma temperatura. En consecuencia, la entropía del sistema aumenta al expandirse el recipiente. Como antes, este diagrama es esquemático: la separación de los niveles de energía aumenta con la energía.

Comentario Teniendo en cuenta el número de estados accesibles para una molécula ligera, es previsible que la entropía molar estándar del Ne sea parecida pero inferior a la del Ar; su valor real es $17.60R$ a 298 K.

Autoevaluación 19.7 Calcular la contribución traslacional de la entropía molar estándar del H_2 a 25°C.

[$14.2R$]

La ecuación de Sackur-Tetrode implica que, cuando un gas ideal monoatómico se expande isotérmicamente de V_i a V_f, su entropía varía según

$$\Delta S = nR \ln (aV_f) - nR \ln (aV_i) = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i}\right) \qquad (48)$$

siendo aV el conjunto de parámetros del término logarítmico de la Ec. 47*a*. Ésta es exactamente la misma expresión que se obtiene usando la termodinámica clásica (Ejemplo 4.1). Vemos que esta expresión clásica es, de hecho, una consecuencia del aumento del número de estados de traslación accesibles cuando aumenta el volumen del recipiente (Fig. 19.15).

Tabla 19.1 Ecuaciones clave, con $\beta = 1/kT$

Definición de la función de partición molecular:

$$q = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} \qquad q = \sum_{\text{niveles, } i} g_i e^{-\beta\varepsilon_i}$$

Definición de la función de partición canónica:

$$Q = \sum_i e^{-\beta E_i} = \begin{cases} q^N \text{ partículas independientes y distinguibles} \\ q^N/N! \text{ partículas independientes e indistinguibles} \end{cases}$$

Sistema de dos niveles, energías 0, ε:

$$q = 1 + e^{-\beta\varepsilon}$$

Sistema de infinitos niveles equiespaciados, energías 0, ε, 2ε, $\cdots$:

$$q = (1 - e^{-\beta\varepsilon})^{-1}$$

Movimiento de traslación de una partícula de masa m en un volumen V:

$$q = \frac{V}{\Lambda^3} \qquad \Lambda = \left(\frac{h^2\beta}{2\pi m}\right)^{1/2} = \frac{h}{(2\pi mkT)^{1/2}}$$

Distribución de Boltzmann:

$$p_i = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{q} \qquad p_i = \frac{n_i}{N}$$

Fórmula de Boltzmann:

$$S = k \ln W$$

Energía interna (partículas independientes):

$$U = U(0) - \frac{N}{q}\left(\frac{\partial q}{\partial \beta}\right)_V = U(0) - N\left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta}\right)_V$$

Energía interna (en general):

$$U = U(0) - \frac{1}{Q}\left(\frac{\partial Q}{\partial \beta}\right)_V = U(0) - N\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_V$$

Entropía (partículas independientes):

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + Nk \ln q$$

Entropía (en general):

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + k \ln Q$$

Ideas clave

- ☐ Termodinámica estadística

Distribución de estados moleculares

- ☐ población
- ☐ principio de igualdad de probabilidades *a priori*

19.1 Configuraciones y pesos

- ☐ configuración
- ☐ peso (1)
- ☐ aproximación de Stirling (2)
- ☐ distribución de Boltzmann (6)
- ☐ método de los multiplicadores indeterminados

19.2 La función de partición molecular

- ☐ función de partición molecular (11, 12)
- ☐ longitud de onda térmica

Energía interna y entropía

- ☐ q para una disposición uniforme (15)
- ☐ q para la traslación (18, 22)

19.3 La energía interna

- ☐ U en términos de q (27)

19.4 La entropía estadística

- ☐ fórmula de Boltzmann (30)
- ☐ S en función de q (35)

Función de partición canónica

19.5 El conjunto canónico

- ☐ colectivo
- ☐ colectivo canónico
- ☐ límite termodinámico
- ☐ distribución canónica (38)
- ☐ función de distribución canónica
- ☐ densidad de estados

19.6 La información termodinámica en la función de partición

- ☐ U en función de Q (41)
- ☐ S en función de Q (44)

19.7 Moléculas independientes

- ☐ moléculas distinguibles e indistinguibles (46)
- ☐ ecuación de Sackur-Tetrode (47)

Lecturas adicionales

Artículos de interés general

C.W. David, On the Legendre transformation and the Sackus-Tetrode equation. *J. Chem. Educ.* **65**, 876 (1988).

P.G. Nelson, Statistical mechanical interpretation of entropy. *J. Chem. Educ.* **71**, 103 (1994).

Textos y fuentes de datos e información

P.W. Atkins, *The second law. Scientific American Books*, New York (1984, revisada 1994).

R.P.H. Gasser y W.G. Richards, *Introduction to statistical thermodynamics*. World Scientific, Singapore (1995).

T.L. Hill, An introduction to statistical mechanics. Dover, New York (1986).

D. Chandler, *Introduction to statistical mechanics*. Oxford University Press (1987).

C.E. Hecht, *Statistical mechanics and kinetic theory*. W.H. Freeman & Co, New York (1990).

Ejercicios

19.1 (a) ¿Cuál será la población relativa de los estados en un sistema de dos niveles a temperatura infinita?

19.1 (b) ¿Cuál será la temperatura de un sistema de dos niveles con separación de energía equivalente a 300 cm^{-1} cuando la población del estado superior es la mitad de la del estado inferior?

19.2 (a) Calcular la función de partición de traslación de una molécula de masa molar 120 g mol^{-1} a (a) 300 K y (b) 600 K en un recipiente de 2.00 cm^3 de volumen.

19.2 (b) Calcular (a) la longitud de onda térmica, (b) la función de partición de traslación de un átomo de Ar en un caja cúbica de 1.00 cm de arista a (i) 300 K y (ii) 3000 K.

19.3 (a) Calcular la relación entre las funciones de partición de traslación del D_2 y del H_2 a la misma temperatura y volumen.

19.3 (b) Calcular la relación entre las funciones de partición de traslación del xenón y del helio a la misma temperatura y volumen.

19.4 (a) Cierto átomo tiene un nivel fundamental tres veces degenerado, un nivel excitado electrónicamente no degenerado a 3500 cm^{-1} y un nivel tres veces degenerado a 4700 cm^{-1}. Calcular la función de partición de estos estados electrónicos a 1900 K.

19.4 (b) Cierto átomo tiene un nivel fundamental dos veces degenerado, un nivel excitado electrónicamente tres veces degenerado a 1250 cm^{-1} y un nivel dos veces degenerado a 1300 cm^{-1}. Calcular la función de partición de estos estados electrónicos a 2000 K.

19.5 (a) Calcular la contribución electrónica a la energía interna molar a 1900 K para una muestra compuesta por los átomos especificados en el Ejercicio 19.4a.

19.5 (b) Calcular la contribución electrónica a la energía interna molar a 2000 K para una muestra compuesta por los átomos especificados en el Ejercicio 19.4b.

19.6 (a) Cierta molécula tiene un estado excitado no degenerado situado 540 cm^{-1} por encima del estado fundamental, que es no degenerado. ¿A qué temperatura estará un 10 % de esas moléculas en el estado de energía superior?

19.6 (b) Una cierta molécula tiene un estado excitado doblemente degenerado situado a 360 cm^{-1} por encima del estado fundamental que es no degenerado. ¿A qué temperatura estará un 15 % de esas moléculas en el estado de energía superior?

19.7 (a) Un spin electrónico puede adoptar una de las dos orientaciones posibles en un campo magnético, siendo sus energías $\pm\mu_B \mathcal{B}$, donde μ_B es el magnetón de Bohr. Deducir una expresión para la función de partición y la energía media del electrón y esbozar la variación de las funciones con $\mathcal{B}$. Calcular las poblaciones relativas de los estados de spin a (a) 4.0 K, (b) 298 K cuando $\mathcal{B}$ = 1.0 T.

19.7 (b) El spin de un núcleo de nitrógeno puede adoptar cualquiera de las tres orientaciones en un campo magnético, cuyas energías son 0, $\pm\gamma_N \hbar \mathcal{B}$, donde γ_N es la razón giromagnética del núcleo. Deducir una expresión para la función de partición y la energía media del núcleo y esbozar la variación de las funciones con $\mathcal{B}$. Calcular las poblaciones relativas de los estados de spin a (a) 1.0 K, (b) 298 K cuando $\mathcal{B}$ = 20.0 T.

19.8 (a) Consideremos un sistema de partículas distinguibles con sólo dos niveles de energía no degenerados separados por una energía que es igual al valor de kT a 10 K. Calcular (a) la relación de poblaciones en los dos estados a (1) 1.0 K, (2) 10 K y (3) 100 K, (b) la función de partición molecular a 10 K, (c) la energía molar a 10 K, (d) la capacidad calorífica molar a 10 K, (e) la entropía molar a 10 K.

19.8 (b) Consideremos un sistema de partículas distinguibles con sólo tres niveles de energía no degenerados separados por una energía que es igual al valor de kT a 25.0 K. Calcular (a) la relación de poblaciones en los dos estados a (1) 1.00 K, (2) 25.0 K y (3) 100 K, (b) la función de partición molecular a 25.0 K, (c) la energía molar a 25.0 K, (d) la capacidad calorífica molar a 25.0 K, (e) la entropía molar a 25.0 K.

19.9 (a) ¿A qué temperatura será la población del primer estado vibracional excitado del HCl 1/e veces la población del estado fundamental?

19.9 (b) ¿A qué temperatura será la población del primer estado rotacional excitado del HCl 1/e veces la población del estado fundamental?

19.10 (a) Calcular la entropía molar estándar del neón gas a (a) 200 K, (b) 298.15 K.

19.10 (b) Calcular la entropía molar estándar del xenón gas a (a) 100 K, (b) 298.15 K.

19.11 (a) Calcular la contribución vibracional a la entropía del Cl_2 a 500 K sabiendo que el número de ondas de la vibración es 560 cm^{-1}.

19.11 (b) Calcular la contribución vibracional a la entropía del Br_2 a 600 K sabiendo que el número de ondas de la vibración es 321 cm^{-1}.

19.12 (a) Identificar los sistemas para los que es esencial incluir el factor $1/N!$ al pasar de Q a q para una muestra de: (a) helio gas, (b) monóxido de carbono gas, (c) monóxido de carbono sólido, (d) vapor de agua.

19.12 (b) Identificar los sistemas para los que es esencial incluir el factor $1/N!$ al pasar de Q a q para una muestra de: (a) dióxido de carbono gas, (b) grafito, (c) diamante, (d) hielo.

Problemas

Problemas numéricos

19.1 Un cierto átomo tiene un nivel fundamental doblemente degenerado y un nivel excitado cuatro veces degenerado a 450 cm^{-1} por encima del nivel fundamental. En un estudio de un haz atómico se observó que el 30 % de los átomos estaban en el nivel superior y que la temperatura de traslación del haz era 300 K. ¿Están los estados electrónicos del átomo en equilibrio térmico con los estados de traslación?

19.2 Investigar las condiciones en las que la aproximación "integral" para la función de partición de traslación no es válida mediante el análisis de la función de partición de un átomo de Ar en una caja cúbica de 1.00 cm de lado. Estimar la temperatura a la que, según la aproximación integral, q = 10 y evaluar la función de partición exacta a dicha temperatura.

19.3 (a) Calcular la función de partición electrónica de un átomo de telurio a (i) 298 K, (ii) 5000 K, a partir de la suma directa utilizando los siguientes datos:

Término	Degeneración	Número de ondas/cm^{-1}
Fundamental	5	0
1	1	4707
2	3	4751
3	5	10 559

(b) ¿Qué proporción de átomos de Te están en el término fundamental y en el término etiquetado con 2 a las dos temperaturas? (c) Calcular la contribución electrónica a la entropía molar estándar de los átomos de Te gaseosos.

19.4 Los cuatro niveles inferiores de un átomo de Ti son: $^3F_2$, $^3F_3$, $^3F_4$ y $^5F_1$ a 0, 170, 387 y 6557 cm^{-1}, respectivamente. Existen muchos otros estados electrónicos con energías superiores. El punto de ebullición del titanio es 3287°C. ¿Cuáles son las poblaciones relativas de estos niveles en el punto de ebullición? (*Sugerencia:* las degeneraciones de los niveles son $2J + 1$).

19.5 La molécula de NO tiene un estado excitado doblemente degenerado 121.1 cm^{-1} por encima del término fundamental, que es doblemente degenerado. Calcular y dibujar la función de partición electrónica del NO desde $T = 0$ hasta 1000 K. Evaluar (a) las poblaciones de los términos y (b) la contribución electrónica de la energía interna molar a 300 K. Calcular la contribución electrónica a la entropía molar de la molécula de NO a 300 K y 500 K.

19.6 Calcular, por suma explícita, la función de partición vibracional y la contribución vibracional a la energía interna molar de las moléculas de I_2 a (a) 100 K, (b) 298 K a partir de las energías vibracionales que están situadas en los siguientes números de ondas por encima del nivel de energía del punto cero: 0, 213.30, 425.39, 636.27, 845.93 cm^{-1}. ¿Qué proporción de moléculas de I_2 están en el nivel fundamental y en los dos primeros niveles excitados a las dos temperaturas? Calcular la contribución vibracional a la entropía molar del I_2 a las dos temperaturas.

Problemas teóricos

19.7 Una muestra de 5 moléculas tiene una energía total 5ε. Cada una de las moléculas puede ocupar estados con energía $j\varepsilon$ con $j = 0, 1, 2, \dots$ (a) Calcular el peso de la configuración en la que las moléculas están distribuidas uniformemente entre los estados disponibles. (b) Hacer una tabla con columnas asociadas a las energías de los estados y poner todas las configuraciones que sean consistentes con la energía total. Calcular los pesos de cada configuración e identificar la configuración más probable.

19.8 Una muestra de nueve moléculas es tratable numéricamente aunque esté lejos de ser termodinámicamente significativa. Realizar una tabla de configuraciones para $N = 9$, energía total 9ε, en un sistema con niveles de energía $j\varepsilon$ (como en el Problema 19.7). Antes de calcular el peso de las configuraciones averiguar (buscando la distribución de poblaciones más "exponencial") qué configuraciones pueden llegar a convertirse en la más probable. Calcular, seguidamente, los pesos e identificar la configuración más probable.

19.9 La configuración más probable se caracteriza por un parámetro que conocemos por "temperatura". La temperatura del sistema especificado en los Problemas 19.7 y 19.8 debe ser tal que dé un valor medio ε para la energía de cada una de las moléculas y una energía total $N\varepsilon$ para el sistema. (a) Mostrar que la temperatura se puede obtener representando p_j respecto a j, donde p_j es la fracción (más probable) de moléculas en el estado con energía $j\varepsilon$. Aplicar dicho procedimiento al sistema del Problema 19.8. ¿Cuál será la temperatura del sistema cuando ε sea la correspondiente a 50 cm^{-1}? (b) Escoger configuraciones diferentes de la más probable y mostrar que con el mismo procedimiento no se obtiene una buena línea recta, indicando que no tienen la temperatura bien definida.

19.10 Una cierta molécula puede existir tanto en un estado singulete no degenerado como en un estado triplete (con degeneración 3). La energía del triplete está por encima de la del singulete en ε. Suponiendo las moléculas distinguibles (localizadas) e independientes, (a) obtener la expresión para la función de partición molecular, (b) encontrar expresiones en función de ε para la energía molar, la capacidad calorifica molar y la entropía molar de dichas moléculas y calcular su valor cuando $T = \varepsilon/k$.

19.11 Considerar un sistema con niveles de energía $\varepsilon_j = j\varepsilon$ y N moléculas. (a) Mostrar que, si la energía media por molécula es $a\varepsilon$, entonces la temperatura viene dada por

$$\beta = \frac{1}{\varepsilon}\ln\left(1 + \frac{1}{a}\right)$$

Evaluar la temperatura para un sistema en que la energía media sea ε, tomando ε equivalente a 50 cm^{-1}. (b) Calcular la función de partición molecular q para el sistema cuando su energía media sea $a\varepsilon$. (c) Mostrar que la entropía del sistema es

$$S/k = (1 + a)\ln(1 + a) - a\ln a$$

y evaluar esta expresión para la energía media ε.

19.12 Supongamos que por algún medio logramos invertir la población de un sistema de dos niveles, en el sentido de que los niveles superior e inferior tengan las poblaciones de los niveles inferior y superior, respectivamente, en el sistema en equilibrio térmico a temperatura T. Mostrar que las poblaciones relativas aún siguen estando descritas por una expresión parecida a la de Boltzmann, pero con una temperatura $-T$. ¿En qué circunstancias es posible hablar de temperaturas negativas en un sistema de tres niveles uniformemente espaciados?

19.13 Considerar la aproximación de Stirling para $\ln N!$ en la deducción de la distribución de Boltzmann. ¿Qué diferencia se podría producir si se usara (a) una aproximación más burda, $N! = N^N$, (b) la mejor aproximación de la nota 3 a pie de página de la Sección 19.1a, en lugar de la aproximación de Stirling?

Problemas adicionales propuestos por Carmen Giunta y Charles Trapp

19.14 Consideremos un sistema A formado por dos subsistemas A_1 y A_2 para los que $W_1 = 1 \times 10^{20}$ y $W_2 = 2 \times 10^{20}$. ¿Cuál será el número de configuraciones posibles? Calcular también las entropías S, S_1 y S_2. ¿Qué significa dicho resultado?

19.15 Tenemos 1.00×10^{22} átomos de ^4He en una caja de dimensiones 1.0 cm × 1.0 cm × 1.0 cm. Calcular la ocupación del primer nivel excitado a 1.0 mK, 2.0 K y 4.0 K. Hacer lo mismo para el ^3He. ¿Qué conclusiones podemos extraer de los resultados de dichos cálculos?

19.16 Dado que la función de partición canónica para gases, Q, está relacionada con la función de partición molecular q por $Q = q^N/N!$, deducir a partir de dicha expresión y de relaciones termodinámicas generales la ley de gases ideales $pV = nRT$.

19.17 ¿En qué factor aumentará el número de configuraciones posibles cuando se añaden 100 J de energía a un sistema que contiene 1.00 mol de partículas a volumen constante y 298 K?

19.18 ¿En qué factor aumentará el número de configuraciones disponibles cuando se permite expandir a temperatura constante un 0.0010 % 20 m^3 de aire a 1.00 atm y 300 K?

19.19 (a) La entropía molar estándar del grafito a 298, 410 y 498 K es 5.69, 9.03 y 11.63 J K^{-1} mol^{-1}, respectivamente. Si se aísla térmicamente 1.00 mol de C (grafito) a 298 K y se pone en contacto con 1.00 mol de C (grafito) a 498 K, también aislado térmicamente, ¿cuántas configuraciones habrá en conjunto para la combinación de sistemas independientes? (b) Si ahora ponemos en contacto térmico las dos muestras, se alcanzará un nuevo equilibrio térmico a una temperatura de 410 K. (¿Por qué podría la temperatura final no ser la media de las dos? No lo es.) ¿Cuántas configuraciones habrá ahora en el sistema combinado? Despreciar los cambios de volumen. (c) Demostrar que dicho proceso es espontáneo.

19.20 Obtener la fórmula barométrica (Problema 1.35) a partir de la distribución de Boltzmann. Recordar que la energía potencial de una partícula a una altura h de la superficie de la Tierra es mgh. Convertir la fórmula barométrica de presiones a densidad de número de partículas, $\mathcal{N}$. Comparar las densidades de números relativas $\mathcal{N}(h)/\mathcal{N}(0)$, para el O_2 y el H_2O a h = 8.0 km, una altitud típica de crucero para la aviación comercial.

19.21 En un lapso de tiempo elevado, los planetas pierden sus atmósferas a no ser que sean repuestas. Un análisis completo del proceso global es muy complicado y depende del radio del planeta, la temperatura, la composición atmosférica y de otros factores. Probar que la atmósfera planetaria no puede estar en estado de equilibrio demostrando que la distribución de Boltzmann lleva a una densidad de partículas finita y uniforme a $r \to \infty$. *Sugerencia:* recordar que en un campo gravitatorio, la energía potencial es $V(r) = -GMm/r$ donde G es la constante gravitacional, M la masa del planeta y m la masa de la partícula.

19.22 Consideremos la distribución de partículas en un fluido (líquido) como una función de la altura en el fluido. Suponer que las partículas tienen una densidad ligeramente mayor que la del fluido. (a) Mostrar que la energía potencial de una partícula viene dada por $V(h) = v(\rho - \rho_0)gh$, donde ρ es la densidad de la partícula y ρ_0 es la densidad del fluido. (b) Deducir una fórmula para la densidad de número de partículas, $\mathcal{N}$, en el fluido en función de la altura. (c) Perrin (1906) encontró para los granos del árbol de la gutagamba (caucho) en agua, con densidad 1.21×10^3 kg m^{-3} y volumen 1.03×10^{-19} m^3 a 4°C, que la densidad de número decrecía hasta la mitad de su valor a $h = 1.23 \times 10^{-5}$ m. A partir de dicho resultado, determinar la constante de Boltzmann y el número de Avogadro.

19.23 J. Sugar y A. Musgrove [*J. Phys. Chem. Ref. Data* **22**, 1213 (1993)] han publicado tablas de niveles de energía para átomos de germanio y cationes de Ge^{+1} a Ge^{+31}. Los niveles de energía más bajos en el átomo de Ge neutro son los siguientes:

	$^3P_0$	$^3P_1$	$^3P_2$	$^1D_2$	$^1S_0$
E/cm^{-1}	0.0	557.1	1410.0	7125.3	16 367.3

Calcular la función de partición electrónica a 298 K y 1000 K por suma directa. *Sugerencia.* La degeneración de un nivel es $2J + 1$.

20 Termodinámica estadística: las herramientas

Relaciones fundamentales

20.1 Funciones termodinámicas

20.2 Función de partición molecular

Utilización de la termodinámica estadística

20.3 Energías medias

20.4 Capacidades caloríficas

20.5 Ecuaciones de estado

20.6 Entropías residuales

20.7 Constantes de equilibrio

Ideas clave

Lecturas adicionales

Ejercicios

Problemas

En este capítulo se aplican los conceptos de la termodinámica estadística al cálculo de magnitudes químicas de interés. De entrada se establecen las relaciones entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición. Posteriormente se plantea que la función de partición molecular se puede factorizar en contribuciones de cada uno de los modos de movimiento y se establecen las fórmulas de las funciones de partición de los modos de movimiento de traslación, rotación, vibración y electrónico. Estas contribuciones se pueden calcular a partir de datos espectroscópicos. Finalmente, se analiza su aplicación al cálculo de las energías medias de los modos de movimiento, las capacidades caloríficas de las sustancias y las entropías residuales. En la sección final, veremos cómo se calcula la constante de equilibrio de una reacción, proceso que nos permitirá entender algunos de los hechos moleculares que determinan las magnitudes de las constantes de equilibrio y su dependencia con la temperatura.

Una función de partición es el puente entre la termodinámica, la espectroscopia y la mecánica cuántica. Una vez conocida, se puede emplear para calcular magnitudes termodinámicas, capacidades caloríficas, entropías y constantes de equilibrio. También ayuda a comprender el significado de estas propiedades.

Relaciones fundamentales

En esta sección veremos cómo se pueden obtener todas las propiedades termodinámicas una vez conocida la función de partición. El procedimiento se basa en el cálculo de la función de partición molecular que, utilizando datos espectroscópicos, permitirá calcular las funciones termodinámicas.

20.1 Funciones termodinámicas

En el Capítulo 19 ya se dedujeron las dos expresiones para calcular la energía interna y la entropía de un sistema a partir de su función de partición canónica, Q:

$$U - U(0) = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_V \qquad S = \frac{U - U(0)}{T} + k \ln Q \tag{1}$$

Tabla 20.1 Relaciones de la termodinámica estadística

En términos de la función de partición canónica Q

$$U - U(0) = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_V$$

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + k \ln Q$$

$$A - A(0) = -kT \ln Q$$

$$p = kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T$$

$$H - H(0) = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_V + kTV\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T$$

$$G - G(0) = -kT \ln Q + kTV\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T$$

Para partículas indistinguibles e independientes

$$Q = q^N/N!$$

$$U - U(0) = -N\left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta}\right)_V$$

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + nR(\ln q - \ln N + 1)$$

$$G - G(0) = -nRT \ln\left(\frac{q_m}{N_A}\right)$$

donde q_m es la función de partición molar.
Para partículas independientes y distinguibles $Q = q^N$

$$U - U(0) = -N\left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta}\right)_V$$

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + nR \ln q$$

$$G - G(0) = -nRT \ln q$$

En general, para partículas independientes e indistinguibles,

$$Q = \frac{(q_{\text{externa}} q_{\text{interna}})^N}{N!} = \frac{(q_{\text{externa}})^N}{N!} \times (q_{\text{interna}})^N$$

Las funciones termodinámicas son sumas de contribuciones internas y externas (de traslación).

donde $\beta = 1/kT$. Si las moléculas son independientes, podemos realizar la sustitución $Q = q^N$ (si las moléculas son también distinguibles, como en un sólido), o $Q = q^N/N!$ (si son indistinguibles, como en un gas). Todas las magnitudes termodinámicas introducidas en la Parte 1 están relacionadas con U y S, lo que nos da un camino para calcularlas a partir de Q. Para su utilización posterior, en la Tabla 20.1 se recogen las expresiones correspondientes a todas las magnitudes.

(a) La energía de Helmholtz

La energía de Helmholtz, A, se define como $A = U - TS$. Esta relación implica que $A(0) = U(0)$ por lo que, sustituyendo U y S dadas en la Ec. 1, se obtiene la sencilla expresión

$$A - A(0) = -kT \ln Q \qquad (2)$$

(b) La presión

Utilizando un argumento parecido al empleado para deducir la Ec. 5.10,[1] la termodinámica clásica nos indica que la presión, p, y la energía de Helmholtz están relacionadas por

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \qquad (3)$$

Por lo tanto,

$$p = kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T \qquad (4)$$

Esta relación es completamente general y es válida para cualquier tipo de sustancia, incluyendo gases ideales, gases reales y líquidos.

Ejemplo 20.1 Deducción de una ecuación de estado

Deducir una expresión para la presión de un gas de partículas independientes.

Método Podemos suponer que la presión es la dada por la ecuación de un gas ideal. Para proceder de forma sistemática, sustituiremos la fórmula explícita de Q para un gas de moléculas independientes e indistinguibles (ver Tabla 19.1) en la Ec. 4.

Respuesta Para un gas de moléculas independientes, $Q = q^N/N!$ con $q = V/\Lambda^3$:

$$p = kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T = \frac{kT}{Q}\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T = \frac{NkT}{q}\left(\frac{\partial q}{\partial V}\right)_T$$

$$= \frac{NkT\Lambda^3}{V} \times \frac{1}{\Lambda^3} = \frac{NkT}{V} = \frac{nRT}{V}$$

Para deducir esta relación se ha empleado

$$\left(\frac{\partial q}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial (V/\Lambda^3)}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\Lambda^3}$$

y $NkT = nN_AkT = nRT$.

Comentario El cálculo muestra que la ecuación de estado de un gas de partículas independientes es, en efecto, la ley de los gases ideales. Este cálculo se puede contemplar como una forma alternativa de deducir la relación $\beta = 1/kT$.

1 Concretamente, partiendo de $A = U - TS$ se obtiene $dA = -p\,dV - S\,dT$, de manera que $(\partial A/\partial V)_T = -p$.

Autoevaluación 20.1 Deducir la ecuación de estado para una muestra en la que $Q = q^N f/N!$, con $q = V/\Lambda^3$ y donde f depende del volumen.

[$p = nRT/V + kT(\partial \ln f/\partial V)_T$]

(c) La entalpía

Llegados a este punto, para obtener una expresión para la entalpía, H, de cualquier sustancia podemos introducir las expresiones de U y p en la definición $H = U + pV$:

$$H - H(0) = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_V + kTV\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T \tag{5}$$

Ya hemos visto que $U - U(0) = \frac{3}{2}nRT$ para un gas de partículas independientes (Ec. 19.28*a*) y acabamos de ver que $pV = nRT$. Por lo tanto, para un gas ideal,[2]

$$H - H(0) = \tfrac{5}{2}nRT \tag{6°}$$

(d) La energía de Gibbs

Una de las magnitudes termodinámicas más importantes en química es la energía de Gibbs, $G = H - TS = A + pV$. Ahora podemos expresar esta magnitud en función de la función de partición combinando las expresiones para A y p:

$$G - G(0) = -kT\ln Q + kTV\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T \tag{7}$$

Esta expresión presenta una forma simple para un gas de moléculas independientes ya que en la expresión $G = A + pV$, pV puede ser reemplazado por nRT:

$$G - G(0) = -kT\ln Q + nRT \tag{8°}$$

Además, puesto que $Q = q^N/N!$ y, por tanto, $\ln Q = N\ln q - \ln N!$, aceptando la aproximación de Stirling ($\ln N! \approx N\ln N - N$) podemos escribir

$$\begin{aligned} G - G(0) &= -NkT\ln q + kT\ln N! + nRT \\ &= -nRT\ln q + kT(N\ln N - N) + nRT \\ &= -nRT\ln\left(\frac{q}{N}\right) \end{aligned} \tag{9°}$$

con $N = nN_A$. Esto nos da otra interpretación de la energía de Gibbs: es proporcional al logaritmo del número promedio de estados térmicamente accesibles por molécula.

Resulta conveniente definir la **función de partición molar**, $q_m = q/n$ (con unidades de mol^{-1}), de modo que

$$G - G(0) = -nRT\ln\left(\frac{q_m}{N_A}\right) \tag{10°}$$

20.2 Función de partición molecular

La energía de una molécula es la suma de las contribuciones de sus modos de movimiento diferentes:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^T + \varepsilon_i^R + \varepsilon_i^V + \varepsilon_i^E \tag{11}$$

donde T se refiere a la contribución de traslación, R a la de rotación, V a la de vibración y E a la electrónica. Esta separación sólo es aproximada (excepto para la traslación) debido a que los modos no son completamente independientes, pero en muchos casos es suficiente. Por ejemplo, la separación de los movimientos de vibración y electrónico está justificada por la aproxi-

2 Recuérdese de la Parte 1 que se ha utilizado el superíndice ° en un número de ecuación para indicar un resultado que sólo es válido para un gas ideal.

mación de Born-Oppenheimer (Capítulo 14) y la separación de los modos de vibración y de rotación es válida en el supuesto de que una molécula se pueda tratar como un rotor rígido.

Dado que la energía es una suma de contribuciones independientes, la función de partición se factoriza en un producto de contribuciones (recuérdese la Sección 19.2b):

$$q = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i^T - \beta\varepsilon_i^R - \beta\varepsilon_i^V - \beta\varepsilon_i^E}$$
$$= \left(\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i^T}\right)\left(\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i^R}\right)\left(\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i^V}\right)\left(\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i^E}\right) = q^T q^R q^V q^E \quad (12)$$

Esta factorización significa que podemos analizar cada contribución separadamente.

(a) La contribución de la traslación

La función de partición de traslación de una molécula de masa m en un recipiente de volumen V se dedujo en la Sección 19.2:

$$q^T = \frac{V}{\Lambda^3} \qquad \Lambda = h\left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{1/2} = \frac{h}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (13)$$

Nótese que $q^T \to \infty$ cuando $T \to \infty$ debido a que al ir aumentando la temperatura resulta accesible un número infinito de estados. Incluso a temperatura ambiente $q^T \approx 2 \times 10^{28}$ para una molécula de O_2 en un recipiente de 100 cm^3 de volumen.

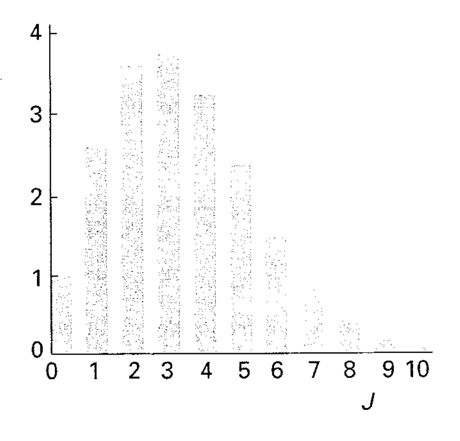
La longitud de onda térmica, Λ, nos permite juzgar si las aproximaciones que conducen a la expresión para q^T son válidas. Las aproximaciones serán válidas si están ocupados muchos lugares, lo que requiere que V/Λ^3 sea elevado. Tal situación se producirá si Λ es pequeño comparado con las dimensiones lineales del recipiente. Para el H_2 a 25°C, Λ = 71 pm, que es mucho más pequeño que cualquier recipiente convencional (pero comparable a los poros en las zeolitas o a las cavidades en los clatratos). Para el O_2, una molécula más pesada, Λ = 18 pm.

(b) La contribución de la rotación

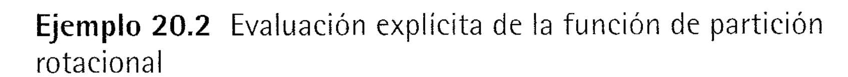
Como se demostró en el Ejemplo 19.1, la función de partición de un rotor lineal no simétrico (AB) es

$$q^R = \sum_J (2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)} \quad (14)$$

El cálculo directo de q^R se consigue sustituyendo los valores experimentales de los niveles de energía de rotación en esta expresión, realizando a continuación la suma de la serie numéricamente.



20.1 Contribuciones de la función de partición rotacional de una molécula de HCl a 25°C. El eje vertical es el valor de $(2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)}$. Los términos sucesivos (que son proporcionales a las poblaciones de los niveles) pasan por un máximo debido a que la población de los estados individuales decrece exponencialmente, pero la degenaración de los niveles aumenta con J.



Ejemplo 20.2 Evaluación explícita de la función de partición rotacional

Evaluar la función de partición rotacional del $^1H^{35}Cl$ a 25°C, sabiendo que B = 10.591 cm^{-1}.

Método Emplear la Ec. 14 y evaluarla término a término. Una relación útil es kT/hc = 207.22 cm^{-1} a 298.15 K. La suma se evalúa fácilmente usando *software* matemático.

Respuesta Para mostrar cómo contribuyen los términos sucesivos, construimos la siguiente tabla introduciendo hcB/kT = 0.05111 (Fig. 20.1).

J	0	1	2	3	4	...	10
$(2J+1)e^{-0.05111J(J+1)}$	1	2.71	3.68	3.79	3.24	...	0.08

La suma requerida por la Ec. 14 (la suma de los números en la última fila de la tabla) es 19.9; por lo tanto, q^R = 19.9 a esta temperatura. Considerando los 50 primeros niveles (J hasta 50) tenemos que q^R = 19.902.

Comentario Nótese que están significativamente poblados alrededor de diez niveles J, aunque el número de *estados* poblados es más elevado si se tiene en cuenta que cada nivel está $(2J + 1)$ veces degenerado. En breve, deduciremos la aproximación $q^R \approx kT/hcB$, que para este caso da $q^R = 19.6$, dato muy parecido al valor exacto y obtenido con mucho menos esfuerzo.

Autoevaluación 20.2 Evaluar la función de partición rotacional para el HCl a 0°C.

[18.26]

A temperatura ambiente $kT/hc \approx 200\ \text{cm}^{-1}$. Las constantes rotacionales de muchas moléculas tienen un valor cercano a 1 cm^{-1} (Tabla 16.2) y, a menudo, un valor inferior. (La molécula muy ligera de H_2, para la que $B = 60.9\ \text{cm}^{-1}$, es una excepción.) De todo ello resulta que muchos niveles rotacionales están poblados a temperaturas normales. Cuando esto sucede, la función de partición se puede aproximar mediante

$$\text{rotores lineales: } q^R = \frac{kT}{hcB}$$

$$\text{rotores no lineales: } q^R = \left(\frac{kT}{hc}\right)^{3/2}\left(\frac{\pi}{ABC}\right)^{1/2} \qquad (15)$$

donde A, B y C son las constantes rotacionales de la molécula. Sin embargo, antes de usar dichas expresiones, hay que seguir leyendo el texto (hasta las Ecs. 17 y 20).

Justificación 20.1

Cuando muchos estados rotacionales están ocupados y kT es mayor que la separación entre estados próximos, la suma en la función de partición se puede aproximar a una integral, como ya se planteó para el movimiento de traslación en la *Justificación 19.4:*

$$q^R = \int_0^\infty (2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)}\,dJ$$

Aunque esta integral parezca complicada, puede evaluarse sin mucho esfuerzo si nos fijamos que también se puede escribir como

$$q^R = -\frac{1}{\beta hcB}\int_0^\infty \left(\frac{d}{dJ}e^{-\beta hcBJ(J+1)}\right)dJ$$

Así, puesto que la integral de la derivada de una función es la misma función,

$$q^R = -\frac{1}{\beta hcB}e^{-\beta hcBJ(J+1)}\Big|_0^\infty = \frac{1}{\beta hcB}$$

El cálculo para una molécula no lineal se realiza siguiendo el mismo razonamiento, aunque es ligeramente más complejo (ver *Lecturas adicionales*).

Una forma útil de expresar la temperatura a partir de la que la aproximación es válida es introduciendo la **temperatura de rotación**, $\theta_R = hcB/k$. Entonces, "temperatura elevada" significa que $T \gg \theta_R$. En la Tabla 20.2 se muestran algunos valores típicos. El valor para el H_2 es anormalmente elevado y hay que ser cauto al hacer la aproximación para esta molécula.

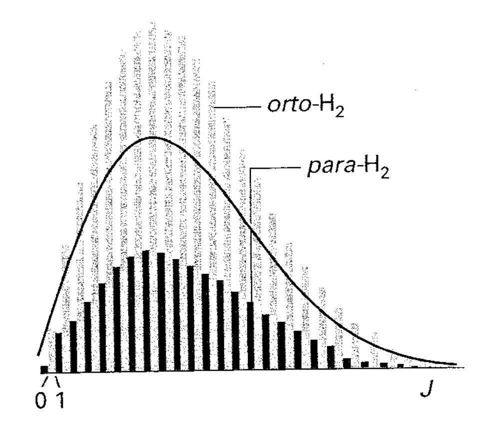
La conclusión general en este punto es que las moléculas con momentos de inercia elevados (y por consiguiente constantes de rotación pequeñas y temperaturas de rotación bajas) tienen funciones de partición rotacional elevadas. El valor elevado de q^R refleja la proximidad en energía (comparada con kT) de los niveles rotacionales en moléculas pesadas y el elevado número de ellos que son accesibles a temperaturas normales.

Sin embargo, debemos tener cuidado en no incluir demasiados estados rotacionales en la suma. Para una molécula diatómica homonuclear o una molécula lineal simétrica (tal como

Tabla 20.2* Temperaturas de rotación y de vibración

Molécula	Modo	θ_V/K	θ_R/K
H_2		6330	88
HCl		4300	9.4
I_2		309	0.053
CO_2	ν_1	1997	0.561
	ν_2	3380	
	ν_3	960	

* Para más valores, ver Tabla 16.2 en la *Sección de datos* al final del volumen y usar $hc/k = 1.439$ K cm.



20.2 Valores de los términos individuales $(2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)}$ que contribuyen a la función de partición media de una mezcla 3:1 de *orto-* y *para*-H_2. La función de partición es la suma de todos estos términos. A temperaturas elevadas, la suma es aproximadamente igual a la suma de todos los valores de J, cada uno con un peso $\frac{1}{2}$. Ésta es la suma de las contribuciones indicada por la curva.

el CO_2 o el HC≡CH), una rotación de 180° conduce a un estado indistinguible de la molécula. Por tanto, el número de estados térmicamente accesibles es sólo la mitad del número que pueden ser ocupados por una molécula diatómica heteronuclear, donde la rotación de 180° da como resultado un estado distinguible. Así pues, para una molécula lineal simétrica,

$$q^R = \frac{kT}{2hcB} \tag{16}$$

Las ecuaciones para moléculas simétricas y asimétricas pueden combinarse en una única expresión introduciendo el **número de simetría**, σ, que es el número de orientaciones indistinguibles de la molécula. Entonces

$$q^R = \frac{kT}{\sigma hcB} \tag{17}$$

Para una molécula diatómica heteronuclear $\sigma = 1$; para una molécula diatómica homonuclear o una molécula lineal simétrica ($D_{\infty h}$), $\sigma = 2$.

Justificación 20.2

El origen mecanocuántico del factor de simetría es el principio de Pauli, que prohíbe la ocupación de ciertos estados. Vimos en la Sección 16.8, por ejemplo, que el H_2 puede ocupar estados rotacionales con J par sólo si sus spines están apareados (*para*-hidrógeno) y estados con J impar si sus spines nucleares son paralelos (*orto*-hidrógeno). Hay tres estados de *orto*-hidrógeno para cada valor de J (puesto que hay tres estados de spin paralelos de los dos núcleos).

Para construir la función de partición rotacional, nótese que el hidrógeno molecular "ordinario" es una mezcla de una parte de *para*-H_2 (sólo con sus estados rotacionales con J par ocupados) y tres partes de *orto*-H_2 (sólo con sus estados rotacionales con J impar ocupados). Por lo tanto, la función de partición promedio por molécula es

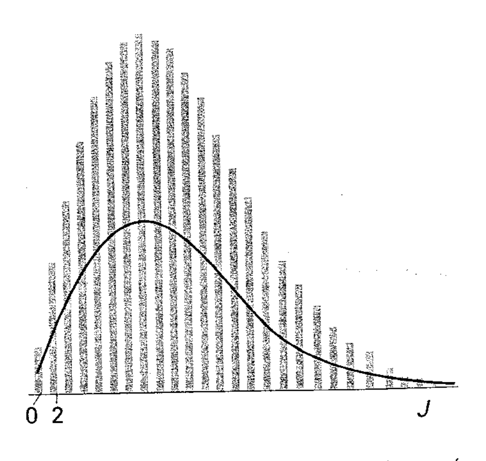
$$q^R = \tfrac{1}{4}\left\{\sum_{J\,\text{par}}(2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)} + 3\sum_{J\,\text{impar}}(2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)}\right\} \tag{18}$$

Los estados con J impar tienen un peso mayor que los estados con J par (Fig. 20.2). En la figura vemos que se puede obtener aproximadamente la misma respuesta para la función de partición (la suma de todas las poblaciones) si cada término J contribuyera a la suma en la mitad de su valor normal. Así, la última ecuación se puede aproximar según

$$q^R = \tfrac{1}{2}\sum_J(2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)} \tag{19}$$

de forma que esta aproximación es mejor cuando el número de términos que contribuyen es elevado (a temperaturas elevadas).

El mismo tipo de argumento se puede utilizar para las moléculas simétricas lineales en las que se intercambian bosones idénticos por rotación (tal como en el CO_2). Como se apuntó en la Sección 16.8, si el spin nuclear de los bosones vale 0, entonces sólo son admisibles estados con J par. Debido a que solamente la mitad de los estados rotacionales están ocupados, la función de partición rotacional sólo vale la mitad de la suma que se obtendría si se permitiera que todos los valores de J contribuyeran (Fig. 20.3).



20.3 Poblaciones relativas de los niveles de energía rotacional del CO_2. Sólo los estados con valores de J impar están ocupados. La línea continua muestra la población de niveles suavizada y promediada.

Las mismas precauciones deben tomarse para otros tipos de moléculas simétricas, de modo que para una molécula no lineal escribiremos

$$q^R = \frac{1}{\sigma}\left(\frac{kT}{hc}\right)^{3/2}\left(\frac{\pi}{ABC}\right)^{1/2} \tag{20}$$

En la Tabla 20.3 se recogen algunos valores típicos de los números de simetría requeridos. El valor $\sigma(H_2O) = 2$ refleja el hecho de que una rotación de 180° alrededor de su eje C_2 intercambia dos átomos indistinguibles. En el NH_3 hay tres orientaciones indistinguibles alre-

dedor de su eje C_3. Para el CH_4, cualquiera de las tres rotaciones de 120° alrededor de sus cuatro enlaces C–H deja a la molécula en un estado indistinguible, por lo que el número de simetría es 3 × 4 = 12. Para el benceno, cualquiera de las seis orientaciones alrededor de su eje C_6 lo deja aparentemente inalterado y lo mismo sucede con la rotación de 180° alrededor de los seis ejes C_2 situados en el plano de la molécula.

Una manera más formal de llegar al valor del número de simetría es teniendo en cuenta que σ es el orden (el número de elementos) del **subgrupo rotacional** de la molécula, grupo puntual de la molécula del que se han eliminado todas las operaciones excepto la identidad y las rotaciones. El subgrupo rotacional del H_2O es $\{E, C_2\}$, por lo que $\sigma = 2$. El subgrupo rotacional del NH_3 es $\{E, 2C_3\}$, por lo que $\sigma = 3$. Esta receta facilita hallar los números de simetría para moléculas más complicadas. El subgrupo rotacional del CH_4 obtenido a partir de la tabla de caracteres T es $\{E, 8C_3, 3C_2\}$, por lo que $\sigma = 12$. Para el benceno, el subgrupo rotacional del D_{6h} es $\{E, 2C_6, 2C_3, C_2, 3C_2', 3C_2''\}$, por lo que $\sigma = 12$.

Tabla 20.3* Números de simetría

Molécula	σ
H_2O	2
NH_3	3
CH_4	12
C_6H_6	12

* Para más valores, ver Tabla 16.2 en la *Sección de datos*.

Ejemplo 20.3 Estimación de la función de partición rotacional

Estimar la función de partición rotacional del eteno a 25°C, sabiendo que $A = 4.828\ cm^{-1}$, $B = 1.0012\ cm^{-1}$ y $C = 0.8282\ cm^{-1}$.

Método Emplear la Ec. 20 con $kT/hc = 207.226\ cm^{-1}$. Después, identificar el grupo puntual de la molécula (por ejemplo, usando el diagrama de la Fig. 15.14 o las formas de la Fig. 15.15). El número de simetría se obtiene contando el número de elementos del subgrupo rotacional del grupo puntual de la molécula.

Respuesta El grupo puntual de la molécula es el D_{2h}. A partir de la tabla de caracteres de dicho grupo (ver *Sección de datos*), el subgrupo rotacional del D_{2h} está formado por los elementos $\{E, C_{2x}, C_{2y}, C_{2z}\}$. El orden del subgrupo es 4; por lo tanto $\sigma = 4$. Así, puesto que $ABC = 4.0033\ cm^{-1}$, resulta que $q^R = 661$.

Comentario El eteno es una molécula bastante grande, los niveles de energía están muy juntos (comparado con kT a temperatura ambiente) y muchos de ellos están significativamente poblados a temperatura ambiente.

Autoevaluación 20.3 Evaluar la función de partición rotacional de la piridina, C_5H_5N, a temperatura ambiente ($A = 0.2014\ cm^{-1}$, $B = 0.1936\ cm^{-1}$ y $C = 0.0987\ cm^{-1}$).

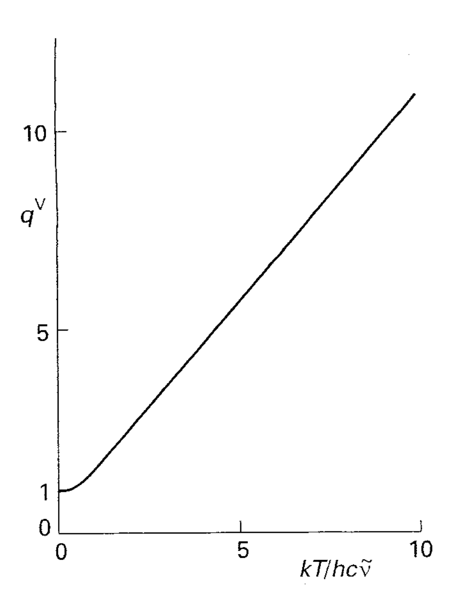
[4.3×10^4]

(c) La contribución de la vibración

La función de partición vibracional de una molécula se calcula sustituyendo en las exponenciales que aparecen en la definición de q^V los niveles de energía vibracional medidos, y realizando después la suma numéricamente. En una molécula poliatómica, cada modo normal (Sección 16.14) tiene su propia función de partición (siempre que las anarmonicidades sean lo suficientemente pequeñas como para que los modos sean independientes). La función de partición vibracional total es el producto de las funciones de partición individuales y se puede escribir como $q^V = q^V(1)\, q^V(2) \ldots$, donde $q^V(K)$ es la función de partición del K-ésimo modo normal y se calcula por suma directa de los niveles espectroscópicos observados.

Ilustración

Dado que un valor típico de la función de partición vibracional de un modo normal es del orden de 1.1 y que una molécula no lineal que contiene 10 átomos tiene $3N - 6 = 24$ modos normales (Sección 16.14a), la función de partición vibracional total vale aproximadamente



20.4 Función de partición vibracional de una molécula en la aproximación armónica. Nótese que la función de partición es linealmente proporcional a la temperatura cuando ésta es elevada ($T \gg \theta_V$).

$q^V \approx (1.1)^{24} = 9.8$. Aunque cada modo vibracional no esté apreciablemente excitado, pueden existir bastantes modos en una molécula, de manera que su excitación global sea significativa.

Si la excitación vibracional no es demasiado grande, se puede realizar la aproximación armónica y escribir los niveles de energía vibracional como

$$E_\upsilon = (\upsilon + \tfrac{1}{2})hc\tilde{\nu} \qquad \upsilon = 0, 1, 2, \ldots \tag{21}$$

Si medimos las energías desde el nivel del punto cero (nuestra regla general), entonces los valores permitidos serán $\varepsilon_\upsilon = \upsilon hc\tilde{\nu}$ y la función de partición es

$$q^V = \sum_\upsilon e^{-\beta\upsilon hc\tilde{\nu}} = \sum_\upsilon (e^{-\beta hc\tilde{\nu}})^\upsilon \tag{22}$$

[puesto que $e^{ax} = (e^x)^a$]. Encontraremos dicha suma en el Ejemplo 19.2 (no es una casualidad: la disposición de niveles equidistantes en la Figura 19.3 es exactamente la misma que para el oscilador armónico). La serie se puede sumar de la misma forma, dando

$$q^V = \frac{1}{1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}}} \tag{23}$$

En la Figura 20.4 se ha dibujado esta función. En una molécula poliatómica, cada modo normal da lugar a una función de partición de este tipo.

Ejemplo 20.4 Cálculo de la función de partición vibracional

Los números de ondas de los tres modos normales del H_2O son 3656.7 cm^{-1}, 1594.8 cm^{-1} y 3755.8 cm^{-1}. Evaluar la función de partición vibracional a 1500 K.

Método Emplear la Ec. 23 para cada modo y hacer después el producto de las tres contribuciones. A 1500 K, $kT/hc = 1042.6$ cm^{-1}.

Respuesta Podemos construir la siguiente tabla presentando las contribuciones de cada modo:

Modo:	1	2	3
$\tilde{\nu}/cm^{-1}$	3656.7	1594.8	3755.8
$hc\tilde{\nu}/kT$	3.507	1.530	3.602
q^V	1.031	1.276	1.028

Por lo tanto, la función de partición vibracional total es

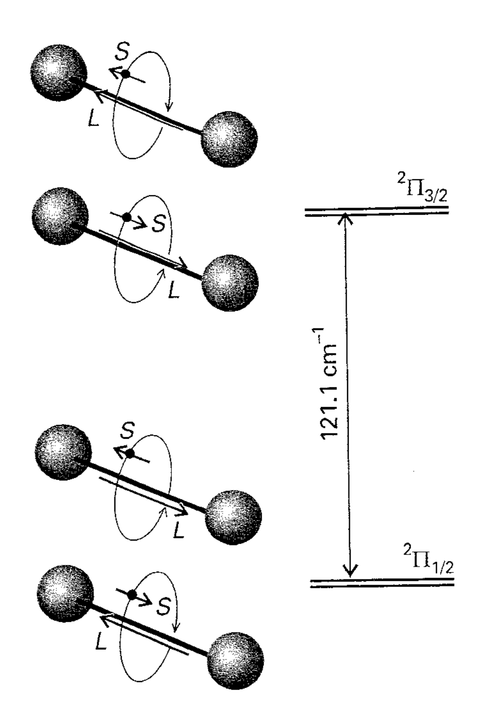
$$q^V = 1.031 \times 1.276 \times 1.028 = 1.353$$

Comentario Las vibraciones del H_2O corresponden a números de ondas tan elevados que, incluso a 1500 K, la mayoría de las moléculas están en sus estados vibracionales fundamentales.

Autoevaluación 20.4 Repetir el cálculo para el CO_2, para el que los números de ondas son 1388 cm^{-1}, 667.4 cm^{-1} y 2349 cm^{-1}, siendo el segundo un modo de flexión doblemente degenerado.

[6.79]

En la mayoría de las moléculas, los números de ondas vibracionales son tan elevados que $\beta hc\tilde{\nu} > 1$. Por ejemplo, el número de ondas más bajo del CH_4 es 1306 cm^{-1}, de manera que $\beta hc\tilde{\nu} = 6.3$ a temperatura ambiente. Normalmente, la tensión del enlace C–H está situada dentro del intervalo de 2850 a 2960 cm^{-1}, con lo que para ellos $\beta hc\tilde{\nu} \approx 14$. En estos casos, el término $e^{-\beta hc\tilde{\nu}}$ en el denominador de q^V está muy próximo a cero (por ejemplo $e^{-6.3} = 0.002$) y la función de partición vibracional para un modo individual está muy próxima a 1 ($q^V = 1.002$ cuando $\beta hc\tilde{\nu} = 6.3$), implicando que solamente el nivel fundamental está significativamente ocupado.



20.5 Nivel electrónico fundamental doblemente degenerado del NO (con el spin y el momento angular orbital a lo largo del eje con direcciones opuestas) y primer nivel electrónico excitado doblemente degenerado (con spin y momento angular orbital paralelos). El nivel superior es térmicamente accesible a temperatura ambiente.

Consideremos ahora el caso de enlaces lo suficientemente débiles de manera que $\beta hc\tilde{\nu} \ll kT$. Cuando se satisface dicha condición, la función de partición puede aproximarse expandiendo la exponencial ($e^x = 1 + x + \ldots$):

$$q^V = \frac{1}{1-(1-\beta hc\tilde{\nu}+\cdots)} \qquad (24)$$

por lo que, para enlaces débiles a temperaturas elevadas,

$$q^V = \frac{1}{\beta hc\tilde{\nu}} = \frac{kT}{hc\tilde{\nu}} \qquad (25)$$

Las temperaturas para las que la Ec. 25 es válida se pueden expresar en función de la **temperatura de vibración**, $\theta_V = hc\tilde{\nu}/k$ (Tabla 20.2). En base a la temperatura de vibración, "temperaturas elevadas" significa que $T \gg \theta_V$. El valor para el H_2 es anormalmente elevado debido a que los átomos son muy ligeros y, por consiguiente, la frecuencia de vibración es elevada.

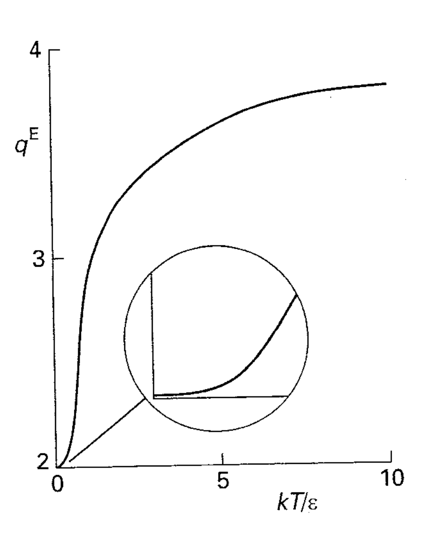
(d) La contribución electrónica

Las separaciones de las energías electrónicas del estado fundamental son normalmente muy elevadas, por lo que en muchos casos $q^E = 1$. Una excepción importante aparece en los átomos y moléculas que tienen niveles fundamentales electrónicamente degenerados, para los que $q^E = g_0$, siendo g_0 la degeneración del nivel fundamental. Por ejemplo, los átomos metálicos alcalinos tienen niveles fundamentales doblemente degenerados (correspondientes a las dos posibles orientaciones de su spin electrónico), de manera que $q^E = 2$.

Algunos átomos y moléculas tienen estados excitados electrónicamente situados cerca del estado fundamental. (A temperaturas suficientemente elevadas, todos los átomos y moléculas tienen estados excitados térmicamente accesibles.) Un ejemplo lo constituye el NO, que tiene una configuración de la forma $\cdots \pi^1$ (la molécula tiene un electrón más que la de N_2). El momento angular orbital puede tener dos orientaciones respecto al eje molecular (correspondientes al giro alrededor del eje en el sentido de las agujas del reloj y en el sentido contrario) y el momento de spin angular también puede presentar dos, dando cuatro estados en total (Fig. 20.5). La energía de los dos estados en los que los momentos orbital y de spin son paralelos (dando el término $^2\Pi_{3/2}$) es ligeramente superior a la de los otros estados en los que los momentos son antiparalelos (dando el término $^2\Pi_{1/2}$). La separación, que surge a partir del acoplamiento spin-órbita (Sección 13.8), sólo vale 121 cm^{-1}. Por consiguiente, a temperaturas normales, los cuatro estados son térmicamente accesibles. Si designamos las energías de los niveles como $E_{1/2} = 0$ y $E_{3/2} = \varepsilon$, la función de partición es

$$q^E = \sum_{\text{niveles } j} g_j e^{-\beta\varepsilon_j} = 2 + 2e^{-\beta\varepsilon} \qquad (26)$$

La Figura 20.6 muestra la variación de esta función con la temperatura. A $T = 0$, $q^E = 2$, debido a que sólo el nivel fundamental doblemente degenerado es accesible. A temperaturas elevadas, $q^E = 4$ puesto que los cuatro estados son accesibles. A 25°C, $q^E = 3.1$.



20.6 Variación de la función de partición electrónica con la temperatura de una molécula de NO. Nótese que la curva se parece a la del sistema de 2 niveles (Fig. 19.5), pero parte de 2 (la degeneración del nivel más bajo) y se aproxima a 4 (el número total de estados) a temperaturas elevadas.

(e) La función de partición total

Las funciones de partición para cada modo de movimiento están resumidas en la Tabla 20.4. La función de partición total es el producto de cada contribución. Para una molécula diatómica con estados electrónicos excitados no situados cerca del nivel fundamental y $T \gg \theta_R$,

$$q = g^E \left(\frac{V}{\Lambda^3}\right)\left(\frac{kT}{\sigma hcB}\right)\left(\frac{1}{1-e^{-\beta hc\tilde{\nu}}}\right) \qquad (27)$$

Las funciones de partición totales obtenidas de esta forma son aproximadas debido a que se presupone que los niveles rotacionales están muy cercanos y que los niveles vibracionales son armónicos. Estas aproximaciones se eliminan si en el cálculo se emplean los niveles de energía identificados espectroscópicamente y se evalúan las sumas explícitamente.

Ejemplo 20.5 Cálculo de la función de partición a partir de datos espectroscópicos

Calcular el valor de $G_m^{\ominus} - G_m^{\ominus}(0)$ para el H_2O (g) a 1500 K, sabiendo que A = 27.8778 cm^{-1}, B = 14.5092 cm^{-1} y C = 9.2869 cm^{-1} y utilizando la información dada en el Ejemplo 20.4.

Método El punto de partida es la Ec. 10. Para el valor estándar, evaluamos la función de partición de traslación a $p^{\ominus}$ (es decir, exactamente a 10^5 Pa). La función de partición vibracional se calculó en el Ejemplo 20.4. Emplear las expresiones de la Tabla 20.4 para las otras contribuciones.

Respuesta Para esta molécula C_{2V}, $\sigma = 2$. Puesto que m = 18.015 u, $q_m^{T\ominus} = 1.706 \times 10^8$ mol^{-1}. Para la contribución vibracional ya hemos hallado que q^V = 1.352. Para la contribución rotacional, q^R = 486.7. Por lo tanto,

$$G_m^{\ominus} - G_m^{\ominus}(0) = -(8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (1500 \text{ K})$$
$$\times \ln\left(\frac{(1.706 \times 10^8 \text{ mol}^{-1}) \times 486.7 \times 1.352}{6.022\,14 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}\right)$$
$$= -365.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Autoevaluación 20.5 Repetir el cálculo para el CO_2. Los datos vibracionales están dados en la Autoevaluación 20.4; B = 0.3902 cm^{-1}.

[−366.6 kJ mol^{-1}]

Tabla 20.4 Contribuciones a la función de partición molecular*

Traslación

$$q = \frac{V}{\Lambda^3} \qquad \Lambda = \left(\frac{h^2\beta}{2\pi m}\right)^{1/2}$$

$$\Lambda/\text{pm} = \frac{1749}{(T/\text{K})^{1/2}(M/\text{g mol}^{-1})^{1/2}}$$

$$\frac{q_m^{\ominus}}{N_A} = \frac{kT}{p^{\ominus}\Lambda^3} = 2.561 \times 10^{-2}\,(T/\text{K})^{5/2}\,(M/\text{g mol}^{-1})^{3/2}$$

Rotación

(a) Moléculas lineales

$$q = \frac{1}{\sigma hcB\beta} = \frac{0.6950}{\sigma} \times \frac{T/\text{K}}{(B/\text{cm}^{-1})}$$

(b) Moléculas no lineales

$$q = \frac{1}{\sigma}(1/hc\beta)^{2/3}\left(\frac{\pi}{ABC}\right)^{1/2} = \frac{1.0270}{\sigma} \times \frac{(T/\text{K})^{3/2}}{(ABC/\text{cm}^{-3})^{1/2}}$$

Vibración

$$q = \frac{1}{1 - e^{-hc\tilde{\nu}\beta}} = \frac{1}{1 - e^{-a}} \qquad a = \frac{1.4388\,(\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1})}{T/\text{K}}$$

Electrónica

$$q = g_0$$

donde g_0 es la degeneración del nivel electrónico fundamental (cuando es el único nivel accesible); a temperaturas elevadas, evaluar q explícitamente.

* $\beta = 1/kT$. A menudo es útil tener en cuenta que

$$\frac{hc}{k} = 1.438\,79 \text{ cm K}$$

Ver también la guarda anterior para información adicional.

Utilización de la termodinámica estadística

Conociendo los niveles de energía de las moléculas, con la metodología desarrollada se puede calcular cualquier magnitud termodinámica: hemos mezclado la termodinámica y la espectroscopia. En esta sección, indicaremos cómo hacer los cálculos de varias propiedades.

20.3 Energías medias

A menudo es útil conocer la energía media, $\langle\varepsilon\rangle$, de varios modos de movimiento. Cuando la función de partición molecular se puede factorizar en contribuciones para cada modo, la energía media de cada modo M es

$$\langle\varepsilon^{\mathrm{M}}\rangle = -\frac{1}{q^{\mathrm{M}}}\left(\frac{\partial q^{\mathrm{M}}}{\partial\beta}\right)_V \qquad \mathrm{M} = \mathrm{T, R, V\ o\ E} \tag{28}$$

(a) Energía traslacional media

Para seguir una pauta, consideremos primero un sistema unidimensional de longitud X, para el que $q^{\mathrm{T}} = X/\Lambda$, con $\Lambda = h(\beta/2\pi m)^{1/2}$. Entonces, teniendo en cuenta que Λ es k veces $\beta^{1/2}$ (k = constante),

$$\langle\varepsilon^{\mathrm{T}}\rangle = -\frac{\Lambda}{X}\left(\frac{\partial}{\partial\beta}\frac{X}{\Lambda}\right)_V = -\beta^{1/2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}\left(\frac{1}{\beta^{1/2}}\right) = \frac{1}{2\beta} = \tfrac{1}{2}kT \tag{29}$$

Para una molécula que se mueva libremente en tres dimensiones, un cálculo análogo lleva a

$$\langle\varepsilon^{\mathrm{T}}\rangle = \tfrac{3}{2}kT \tag{30}$$

Ambas conclusiones están de acuerdo con el teorema de equipartición clásico (ver *Introducción*), según el cual la energía media de cada contribución cuadrática a la energía es $\frac{1}{2}kT$. Además, el hecho de que la energía media sea independiente del tamaño del recipiente es consistente con el resultado termodinámico de que la energía interna de un gas ideal es independiente de su volumen (Sección 5.1b).

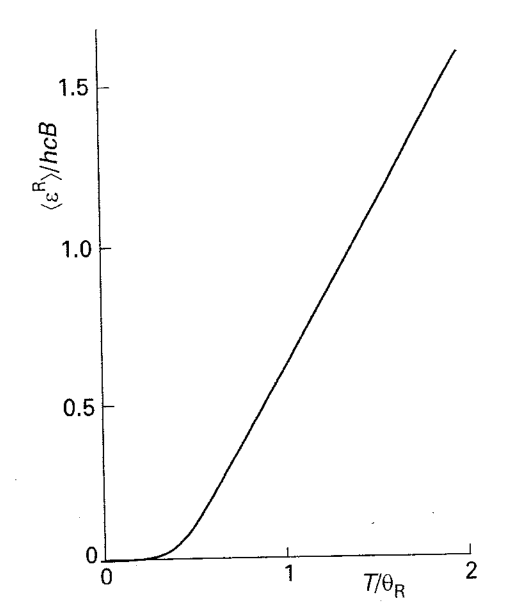
(b) Energía rotacional media

La energía rotacional media de una molécula lineal se obtiene a partir de la función de partición dada en la Ec. 14. Cuando la temperatura es baja ($T < \theta_{\mathrm{R}}$), hay que sumar la serie término a término, obteniendo

$$q^{\mathrm{R}} = 1 + 3\mathrm{e}^{-2\beta hcB} + 5\mathrm{e}^{-6\beta hcB} + \cdots$$

Por consiguiente

$$\langle\varepsilon^{\mathrm{R}}\rangle = \frac{hcB(6\mathrm{e}^{-2\beta hcB} + 30\mathrm{e}^{-6\beta hcB} + \cdots)}{1 + 3\mathrm{e}^{-2\beta hcB} + 5\mathrm{e}^{-6\beta hcB} + \cdots} \tag{31}$$

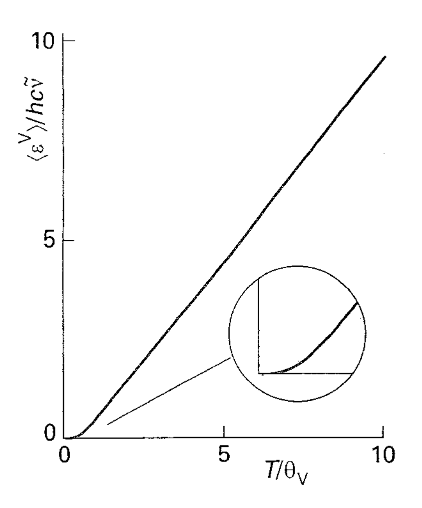


20.7 Energía rotacional media de un rotor lineal no simétrico en función de la temperatura. A temperaturas elevadas ($T \gg \theta_{\mathrm{R}}$), la energía es linealmente proporcional a la temperatura, de acuerdo con el principio de equipartición.

En la Figura 20.7 se ha representado esta función. A temperaturas elevadas ($T \gg \theta_{\mathrm{R}}$), q^{R} viene dado por la Ec. 17 y

$$\langle\varepsilon^{\mathrm{R}}\rangle = -\frac{1}{q^{\mathrm{R}}}\frac{\mathrm{d}q^{\mathrm{R}}}{\mathrm{d}\beta} = -\sigma hc\beta B\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}\frac{1}{\sigma hc\beta B} = \frac{1}{\beta} = kT \tag{32}$$

(q^{R} es independiente de V, por lo que las derivadas parciales se pueden reemplazar por derivadas totales.) El resultado a temperatura elevada también es consistente con el teorema de equipartición, teniendo en cuenta que la expresión clásica de la energía de un rotor lineal es $E_{\mathrm{C}} = \frac{1}{2}I_{\perp}\,\omega_a^2 + \frac{1}{2}I_{\perp}\,\omega_b^2$. (No hay rotación alrededor de la línea que une los átomos.) Del teorema de equipartición resulta que la energía rotacional media es $2 \times \frac{1}{2}kT = kT$.



20.8 Energía vibracional media de una molécula en la aproximación armónica en función de la temperatura. A temperaturas elevadas ($T \gg \theta_V$), la energía es linealmente proporcional a la temperatura, de acuerdo con el principio de equipartición.

(c) Energía media vibracional

La función de partición vibracional en la aproximación armónica se ha dado en la Ec. 23. Puesto que q^V es independiente del volumen, resulta que

$$\frac{dq^V}{d\beta} = \frac{d}{d\beta}\left(\frac{1}{1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}}}\right) = -\frac{hc\tilde{\nu}e^{-\beta hc\tilde{\nu}}}{(1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}})^2} \qquad (33)$$

y por consiguiente que

$$\langle \varepsilon^V \rangle = \frac{hc\tilde{\nu}}{e^{-\beta hc\tilde{\nu}} - 1} \qquad (34)$$

Se puede añadir la energía del punto cero, $\frac{1}{2}hc\tilde{\nu}$, al término de la derecha si la energía media se mide desde 0 en lugar de hacerlo desde el nivel más bajo alcanzable (el nivel del punto cero). La variación de la energía media con la temperatura se ilustra en la Figura 20.8.

A temperaturas elevadas, cuando $T \gg \theta_V$, o $\beta hc\tilde{\nu} \ll 1$, las funciones exponenciales se pueden desarrollar en serie ($e^x = 1 + x + \cdots$) y todos los términos excepto los dos primeros se pueden ignorar. Esta aproximación conduce a

$$\langle \varepsilon^V \rangle = \frac{hc\tilde{\nu}}{(1 + \beta hc\tilde{\nu} + \cdots) - 1} \approx \frac{1}{\beta} = kT \qquad (35)$$

Este resultado está de acuerdo con el valor predicho por el teorema de equipartición clásico, puesto que la energía de un oscilador unidimensional es $E = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}kx^2$ y el valor medio de cada término cuadrático es $\frac{1}{2}kT$.

20.4 Capacidades caloríficas

La capacidad calorífica a volumen constante se define como $C_V = (\partial U/\partial T)_V$. La derivada respecto a T se convierte en una derivada respecto a β empleando

$$\frac{d}{dT} = \left(\frac{d\beta}{dT}\right)\frac{d}{d\beta} = -\frac{1}{kT^2}\frac{d}{d\beta} = -k\beta^2\frac{d}{d\beta} \qquad (36)$$

De lo que resulta que

$$C_V = -k\beta^2\left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_V \qquad (37)$$

Puesto que la energía interna de un gas ideal es una suma de contribuciones, la capacidad calorífica también es una suma de contribuciones de cada modo. La contribución del modo M es

$$C_V^M = N\left(\frac{\partial \langle \varepsilon^M \rangle}{\partial T}\right)_V = -Nk\beta^2\left(\frac{\partial \langle \varepsilon^M \rangle}{\partial \beta}\right)_V \qquad (38)$$

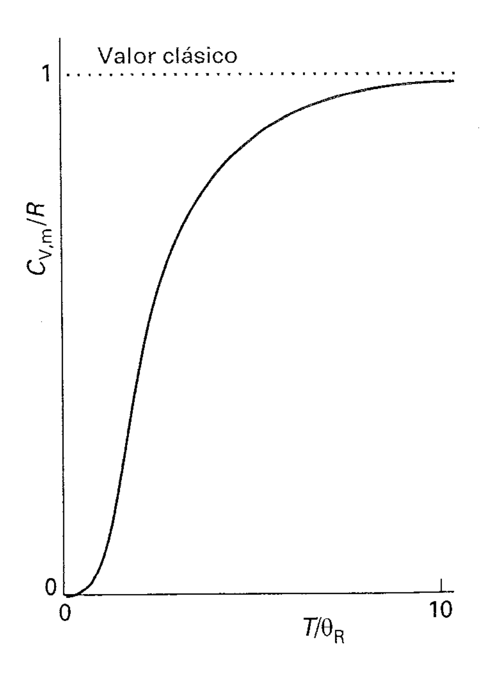
(a) Las contribuciones individuales

La temperatura es siempre lo suficientemente elevada (siempre que el gas esté por encima de su temperatura de condensación) para que la energía traslacional media sea $\frac{3}{2}kT$, el valor de equipartición. Por lo tanto, la capacidad calorífica molar a volumen constante es

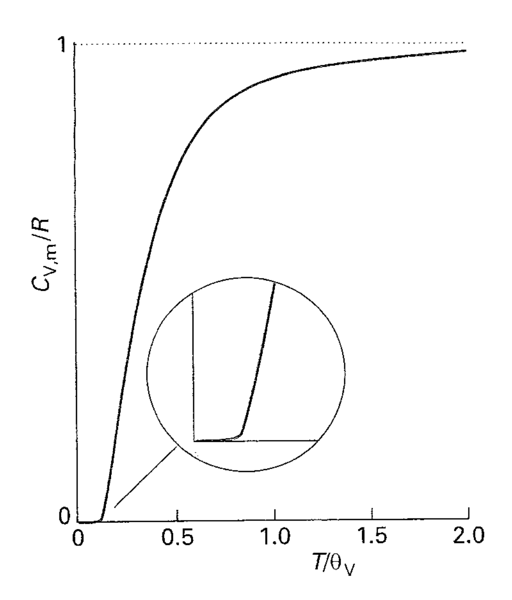
$$C_{V,m}^T = N_A \frac{d(\frac{3}{2}kT)}{dT} = \frac{3}{2}R \qquad (39)^\circ$$

La traslación es el único modo de movimiento de un gas monoatómico, por lo que para dicho gas $C_{V,m} = \frac{3}{2}R = 12.47$ J K^{-1} mol^{-1}. Este resultado es muy fiable: por ejemplo, el helio presenta dicho valor en un intervalo de 2000 K. Vimos en la Sección 3.3a que $C_{p,m} - C_{V,m} = R$, por lo que para un gas ideal monoatómico $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$ y, por lo tanto

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3} \qquad (40)^\circ$$



20.9 Dependencia con la temperatura de la contribución rotacional a la capacidad calorífica de una molécula lineal.



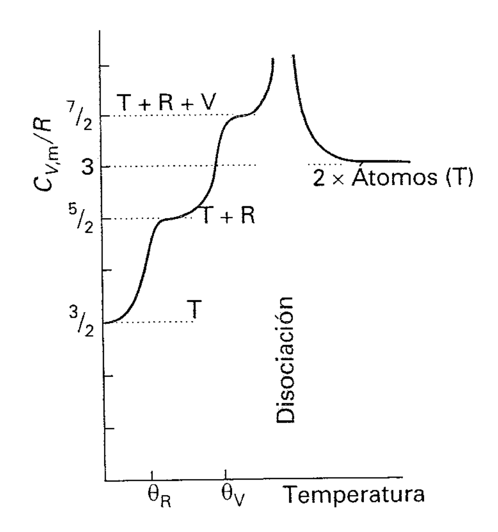
20.10 Dependencia con la temperatura de la capacidad calorífica vibracional de una molécula en la aproximación armónica calculada a partir de la Ec. 41. Nótese que la capacidad calorífica está a un 10 % de su valor clásico para temperaturas mayores que θ_V.

Cuando la temperatura es lo suficientemente elevada para que las rotaciones de las moléculas estén altamente excitadas (cuando $T \gg \theta_R$), podemos usar el valor de equipartición kT para la energía rotacional media (para un rotor lineal), obteniendo $C_{V,m} = R$. Para moléculas no lineales, la energía rotacional media alcanza el valor de $\frac{3}{2}kT$, por lo que la capacidad calorífica molar rotacional alcanza el valor $\frac{3}{2}R$ cuando $T \gg \theta_R$. Solamente está ocupado el estado rotacional más bajo cuando la temperatura es muy baja, condiciones en las que la rotación no contribuye a la capacidad calorífica. Podemos calcular la capacidad calorífica rotacional a temperaturas intermedias diferenciando la ecuación de la energía rotacional media (Ec. 31). En la Figura 20.9 se representa la expresión (desordenada) resultante, que muestra que la contribución varía desde cero (cuando $T = 0$) hasta el valor de equipartición (cuando $T \gg \theta_R$). Puesto que la contribución traslacional siempre está presente, podemos esperar que la capacidad calorífica molar de un gas de moléculas diatómicas ($C^T_{V,m} + C^R_{V,m}$) aumente desde $\frac{3}{2}R$ hasta $\frac{5}{2}R$ cuando se aumente la temperatura por ecima de θ_R.

Las vibraciones moleculares contribuyen a la capacidad calorífica sólo cuando la temperatura es suficientemente alta como para que puedan estar significativamente excitadas. La energía media de equipartición es kT para cada modo, de manera que la contribución máxima a la capacidad calorífica molar es R. Sin embargo, es muy poco usual que las vibraciones estén tan excitadas que la equipartición sea válida, por lo que es más correcto emplear la expresión completa para la capacidad calorífica vibracional, obtenida por diferenciación de la Ec. 34:

$$C^V_{V,m} = Rf^2 \qquad f = \frac{\theta_V}{T}\left(\frac{e^{-\theta_V/2T}}{1 - e^{-\theta_V/T}}\right) \tag{41}$$

donde $\theta_V = hc\tilde{\nu}/k$ es la temperatura de vibración. La curva de la Figura 20.10 muestra cómo la capacidad calorífica vibracional depende de la temperatura. Nótese que cuando la temperatura es ligeramente superior a la temperatura de vibración, la capacidad calorífica está aún cerca de su valor de equipartición.[3]



20.11 Los rasgos generales de la dependencia con la temperatura de la capacidad calorífica de moléculas diatómicas son como los que aquí se muestran. Cada modo se vuelve activo cuando se sobrepasa su temperatura característica. La capacidad calorífica llega a ser muy elevada cuando la molécula se disocia, puesto que su energía no se usa para aumentar la temperatura sino para disociar la molécula. Posteriormente, cae al valor correspondiente a la traslación de los dos átomos.

(b) La capacidad calorífica total

La capacidad calorífica total de una sustancia molecular es la suma de cada contribución (Fig. 20.11). Cuando la equipartición es válida (cuando la temperatura está sobradamente por encima de la temperatura característica del modo, $T \gg \theta_M$) podemos estimar la capacidad calorífica contando el número de modos que están activos. En los gases, los tres modos de traslación están siempre activos y contribuyen con $\frac{3}{2}R$ a la capacidad calorífica molar. Si se designa por ν^*_R al número de modos rotacionales activos (para la mayoría de moléculas a temperaturas normales, $\nu^*_R = 2$ para las moléculas lineales y 3 para las no lineales), la contribución rotacional es $\frac{1}{2}\nu^*_R R$. Si la temperatura es suficientemente alta como para que ν^*_V modos vibracionales sean activos, la contribución vibracional a la capacidad calorífica molar es $\nu^*_V R$. En la mayoría de los casos $\nu^*_V \approx 0$. Por tanto, la capacidad calorífica molar resulta ser

$$C_{V,m} = \tfrac{1}{2}(3 + \nu^*_R + 2\nu^*_V)R \tag{42}$$

Ejemplo 20.6 Estimación de la capacidad calorífica de un gas

Estimar la capacidad calorífica a volumen constante del vapor de agua a 100°C. Los números de ondas se han dado en el Ejemplo 20.4; las constantes rotacionales de una molécula de H_2O valen 27.9, 14.5 y 9.3 cm^{-1}.

3 La Ec. 41 es esencialmente la misma que la fórmula de Einstein para la capacidad calorífica de un sólido (Ec. 11.9), con θ_V la temperatura de Einstein, θ_E. La única diferencia es que las vibraciones en un sólido pueden tener lugar en tres dimensiones.

Método Necesitamos asegurarnos de si los modos de rotación y de vibración son activos calculando sus temperaturas características a partir de los datos (para ello, emplear $hc/k = 1.439$ cm K).

Respuesta Las temperaturas características (en números redondos) de las vibraciones son 5300 K, 2300 K y 5400 K, por lo que las vibraciones no están excitadas a 373 K. Los tres modos rotacionales tienen temperaturas características de 40 K, 21 K y 13 K, por lo que están completamente excitados, al igual que los tres modos de traslación. La contribución traslacional es $\frac{3}{2}R = 12.5$ J K^{-1} mol^{-1}. Las rotaciones completamente excitadas contribuyen con otro factor 12.5 J K^{-1} mol^{-1}. Por lo tanto, se predice un valor cercano a 25 J K^{-1} mol^{-1}.

Comentario El valor experimental es 26.1 J K^{-1} mol^{-1}. La discrepancia probablemente sea debida a las desviaciones del comportamiento de gas ideal.

Autoevaluación 20.6 Estimar la capacidad calorífica molar a volumen constante de I_2 gas a 25°C ($B = 0.037$ cm^{-1}; para más datos, ver Tabla 16.2).

[21 J K^{-1} mol^{-1}]

20.5 Ecuaciones de estado

La función de partición canónica, Q, es una función del volumen y de la temperatura del sistema y del número de moléculas que contiene. Por lo tanto, la Ec. 4 para la presión en función de la función de partición tiene la forma $p = f(n, V, T)$. Es decir, la Ec. 4 es una ecuación de estado. La relación entre p y Q es un camino muy útil para la obtención de ecuaciones de estado de gases reales en función de las fuerzas intermoleculares, que pueden ser incorporadas dentro de Q.

Ya hemos visto (Ejemplo 20.1) que la función de partición para un gas de partículas independientes conduce a la ecuación de estado del gas ideal, $pV = nRT$. Los gases reales difieren de los gases ideales en sus ecuaciones de estado y vimos en la Sección 1.4b que sus ecuaciones de estado se podían escribir como

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \cdots \tag{43}$$

donde B es el segundo coeficiente del virial y C es el tercer coeficiente del virial.

La energía cinética total de un gas es la suma de las energías cinéticas de las moléculas individuales. Por lo tanto, incluso en un gas real la función de partición canónica se factoriza en una parte que surge de la energía cinética, que es la misma que la de un gas ideal, y un factor llamado **integral configuracional**, Z, que depende de los potenciales intermoleculares. Podemos escribir, por tanto

$$Q = \frac{Z}{\Lambda^{3N}} \tag{44}$$

Comparando dicha ecuación con la Ec. 19.46*b* ($Q = q^N/N!$, con $q = V/\Lambda^3$), vemos que para un gas ideal

$$Z = \frac{V^N}{N!} \tag{45}$$

Para un gas real, Z está relacionada con la energía potencial total $\mathcal{V}$ de interacción de todas las partículas mediante

$$Z = \frac{1}{N!}\int e^{-\beta \mathcal{V}} d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \cdots d\boldsymbol{r}_N \tag{46}$$

Ilustración

Cuando las moléculas no interaccionan entre sí, $\mathcal{V} = 0$, y por lo tanto $e^{-\beta\mathcal{V}} = 1$. Entonces

$$Z = \frac{1}{N!}\int dr_1 dr_2 \cdots dr_N = \frac{V^N}{N!}$$

puesto que $\int dr = V$, donde V es el volumen del recipiente. Este resultado coincide con la Ec. 45.

Cuando únicamente se consideran interacciones entre pares de partículas, la integral configuracional se simplifica a

$$Z = \tfrac{1}{2}\int e^{-\beta\mathcal{V}} dr_1 dr_2 \tag{47}$$

Entonces, el segundo coeficiente del virial se expresa como

$$B = -\tfrac{1}{2}\frac{N_A}{V}\int f\,dr_1 dr_2 \qquad f = e^{-\beta\mathcal{V}} - 1 \tag{48}$$

La cantidad f es la **función f de Mayer**: tiende a cero cuando las dos partículas están lo suficientemente alejadas para que $\mathcal{V} = 0$. Cuando la interacción intermolecular sólo depende de la separación r de las partículas y no de su orientación relativa, como en los átomos de capas cerradas y moléculas tetraédricas y octaédricas, la Ec. 48 se simplifica a

$$B = -2\pi N_A \int_0^\infty f r^2\,dr \tag{49}$$

La integral se puede evaluar (normalmente numéricamente) introduciendo una expresión para la energía potencial intermolecular.

Las energías potenciales intermoleculares se estudian con más detalle en el Capítulo 22, donde se desarrollan varias expresiones para ellas. En este punto, podemos ilustrar cómo se aplica la Ec. 49 utilizando el **potencial de esferas duras**, que es infinito cuando la separación de las dos moléculas, r, es menor o igual que un cierto valor σ y es cero para separaciones mayores. Se tiene

$$\begin{aligned} &e^{-\beta\mathcal{V}} = 0 \quad f = -1 \quad \text{cuando } r \le \sigma \text{ (y } \mathcal{V} = \infty) \\ &e^{-\beta\mathcal{V}} = 0 \quad f = 0 \quad \text{cuando } r > \sigma \text{ (y } \mathcal{V} = 0) \end{aligned} \tag{50}$$

De la Ec. 49 resulta que el segundo coeficiente del virial es

$$B = 2\pi N_A \int_0^\sigma r^2\,dr = \tfrac{2}{3}\pi N_A \sigma^3 \tag{51}$$

Este cálculo de B plantea la pregunta de si es posible hallar un potencial que al evaluar los coeficientes del virial nos conduzca a la ecuación de estado de van der Waals. La respuesta es que se puede hallar este potencial: es el correspondiente a un núcleo repulsivo de esfera dura y una región superficial atractiva de largo alcance. Por otra parte, una vez calculado un segundo coeficiente del virial para un potencial intermolecular determinado, es posible calcular otras propiedades termodinámicas que dependan de la forma del potencial. Por ejemplo, es posible calcular el coeficiente isotérmico de Joule-Thomson, μ_T (Sección 3.2c), utilizando de la relación termodinámica

$$\lim_{p\to 0} \mu_T = B - T\frac{dB}{dT} \tag{52}$$

y, a partir del resultado, calcular el coeficiente de Joule-Thomson aplicando la Ec. 3.19.

20.6 Entropías residuales

Las entropías se pueden calcular a partir de datos espectroscópicos y también se pueden medir experimentalmente (Sección 4.3d). En muchos casos existe una buena concordancia entre los resultados, pero a veces la entropía experimental es menor que el valor calculado. Una posibilidad es que la determinación experimental sea errónea al no haber considerado una transición de fase (un término de la forma $\Delta_{trs}H/T_{trs}$ omitido incorrectamente en la suma). Otra posibilidad es que esté presente en el sólido algún tipo de desorden, incluso a $T = 0$. Entonces, la entropía a $T = 0$ es mayor que cero y recibe el nombre de **entropía residual**.

El origen y magnitud de la entropía residual se puede explicar considerando un cristal compuesto por moléculas AB, donde A y B son átomos similares (tal como el CO, que tiene un momento dipolar eléctrico muy pequeño). Puede haber pequeñas diferencias de energía entre ...AB AB AB AB..., ...AB BA BA AB... y otras disposiciones al azar que las moléculas adopten para cada orientación al azar en el sólido. Podemos calcular fácilmente la entropía que surge de este desorden residual utilizando la fórmula de Boltzmann $S = k \ln W$. Para ello, supongamos que dos orientaciones son igualmente probables y que la muestra contiene N moléculas. Puesto que se puede obtener la misma energía de 2^N formas diferentes (debido a que cada molécula puede presentar cualquiera de las dos orientaciones), el número total de maneras de obtener la misma energía es $W = 2^N$. Así,

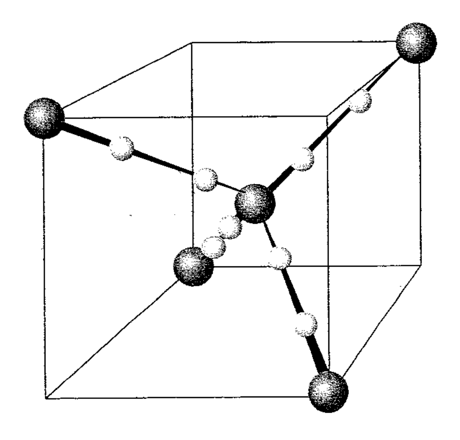
$$S = k \ln 2^N = Nk \ln 2 = nR \ln 2 \qquad (53)$$

Por lo tanto podemos esperar una entropía residual molar de $R \ln 2 = 5.8$ J K^{-1} mol^{-1} para sólidos compuestos de moléculas que puedan adoptar cualquiera de las dos orientaciones a $T = 0$. Si son posibles s orientaciones, la entropía molar residual será

$$S_m = R \ln s \qquad (54)$$

Por ejemplo, una molécula de $FClO_3$ puede adoptar cuatro orientaciones con casi la misma energía y la entropía molar residual calculada de $R \ln 4 = 11.5$ J K^{-1} mol^{-1} concuerda con el valor experimental (10.1 J K^{-1} mol^{-1}). Para el CO, la entropía residual medida es 5 J K^{-1} mol^{-1}, que está próxima a $R \ln 2$, valor esperado para una estructura al azar de la forma ...CO CO OC CO OC OC....

La entropía residual del hielo es de 3.4 J K^{-1} mol^{-1}. Este valor se puede explicar en función de la estructura de puentes de hidrógeno del sólido. Cada átomo de O está rodeado tetraédricamente por cuatro átomos de H, dos de los cuales están unidos por enlaces σ cortos y los otros dos por enlaces largos por puentes de hidrógeno (Fig. 20.12). El azar radica en que dos de los cuatro enlaces son cortos y un análisis aproximado (ver *Justificación 20.3*) conduce a $S_m(0) \approx R \ln \frac{3}{2} = 3.4$ J K^{-1} mol^{-1}, en excelente concordancia con el valor experimental.



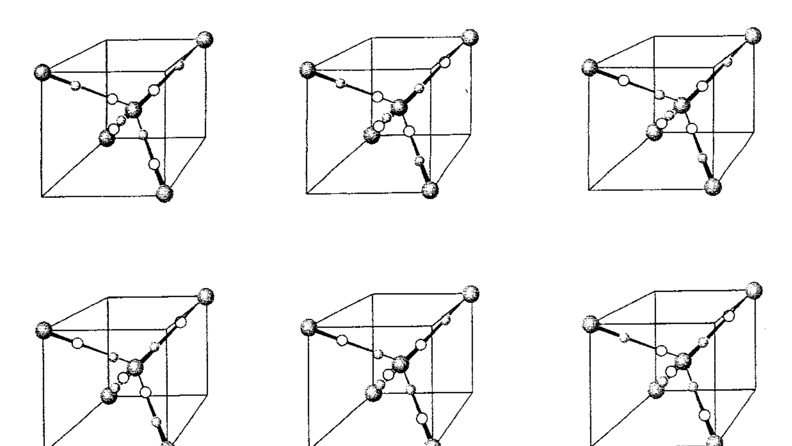
20.12 Las esferas muestran las posibles posiciones de átomos de H alrededor de un átomo de O central en un cristal de hielo. Sólo una de las posiciones en cada enlace puede ser ocupada por un átomo, y dos átomos de H deben estar cerca del átomo de O y dos átomos de H deben estar lejos de él.

Justificación 20.3

Consideremos una muestra de hielo que contiene N moléculas de H_2O. Cada uno de los $2N$ átomos de H puede estar en una de las dos posiciones: próximo o alejado de un átomo de O (Fig. 20.13). Por lo tanto, habrá 2^{2N} disposiciones posibles. Sin embargo, no todas estas disposiciones son aceptables. En realidad, de las $2^4 = 16$ formas de disponer cuatro átomos de H alrededor de un átomo de O, sólo seis tienen dos distancias OH cortas y dos largas y por consiguiente son aceptables. Así, el número de disposiciones permitidas es

$$W = 2^{2N}\left(\tfrac{6}{16}\right)^N = \left(\tfrac{3}{2}\right)^N$$

Por tanto, la entropía molar residual es $R \ln(3/2)$, como ya se ha indicado en el texto.



20.13 Las seis posibles disposiciones de átomos de H en la localización identificada en la Fig. 20.12.

20.7 Constantes de equilibrio

La Ec. 10 relaciona la energía de Gibbs de un gas de moléculas independientes con la función de partición molar, $q_m = q/n$. La constante de equilibrio K de la reacción está relacionada con la energía de Gibbs estándar de la reacción por $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$. Para calcular la constante de equilibrio, debemos combinar estas dos ecuaciones. Consideraremos reacciones en fase gas en las que la constante de equilibrio está expresada en función de las presiones parciales de los reactivos y de los productos.

(a) La relación entre K y la función de partición

Para encontrar una expresión para la energía de Gibbs estándar necesitamos expresiones de las energías de Gibbs molares, $G^\ominus/n$, de cada especie. Para calcular estas expresiones, necesitamos conocer el valor de la función de partición molecular para $p = p^\ominus$ (siendo $p^\ominus = 1$ bar), que designaremos como **función de partición molar estándar**, $q_m^\ominus$. Puesto que únicamente depende de la presión la componente de traslación, podemos hallar $q_m^\ominus$ evaluando la función de partición reemplazando V por $V_m^\ominus$, siendo $V_m^\ominus = RT/p^\ominus$. Para una especie J resulta que

$$G_{J,m}^\ominus = G_{J,m}^\ominus(0) - RT \ln\left(\frac{q_{J,m}^\ominus}{N_A}\right) \qquad (55)°$$

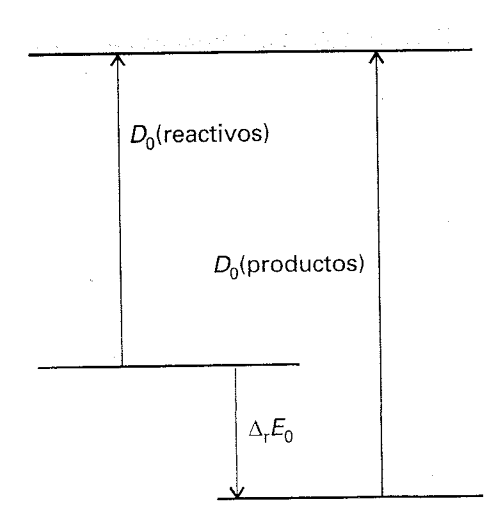
donde $q_{J,m}^\ominus$ es la función de partición molar estándar de J. Combinando expresiones parecidas a ésta (como se muestra en la *Justificación 20.4*), la constante de equilibrio para la reacción

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

viene dada por la expresión

$$K = \frac{(q_{C,m}^\ominus/N_A)^c (q_{D,m}^\ominus/N_A)^d}{(q_{A,m}^\ominus/N_A)^a (q_{B,m}^\ominus/N_A)^b} e^{-\Delta_r E_0/RT} \qquad (56)$$

donde $\Delta_r E_0$ es la diferencia en energías molares de los estados fundamentales de los productos y de los reactivos (este término está definido con mayor precisión en la *Justificación*) y se calcula a partir de las energías de disociación de los enlaces de las especies (Fig. 20.14).



20.14 Definición de $\Delta_r E_0$ para el cálculo de las constantes de equilibrio.

Justificación 20.4

La energía de Gibbs de reacción molar estándar para la reacción es

$$\begin{aligned}\Delta_r G^{\ominus} &= cG^{\ominus}_{C,m} + dG^{\ominus}_{D,m} - aG^{\ominus}_{A,m} - bG^{\ominus}_{B,m} \\ &= cG^{\ominus}_{C,m}(0) + dG^{\ominus}_{D,m}(0) - aG^{\ominus}_{A,m}(0) - bG^{\ominus}_{B,m}(0) \\ &\quad - RT\left\{c\ln\left(\frac{q^{\ominus}_{C,m}}{N_A}\right) + d\ln\left(\frac{q^{\ominus}_{D,m}}{N_A}\right) - a\ln\left(\frac{q^{\ominus}_{A,m}}{N_A}\right) - b\ln\left(\frac{q^{\ominus}_{B,m}}{N_A}\right)\right\}\end{aligned}$$

Puesto que $G(0) = U(0)$, el primer término de la derecha es

$$\Delta_r E_0 = cU^{\ominus}_{C,m}(0) + dU^{\ominus}_{D,m}(0) - aU^{\ominus}_{A,m}(0) - bU^{\ominus}_{B,m}(0) \tag{57}$$

la energía interna de reacción a $T = 0$ (una cantidad molar).

Podemos escribir ahora

$$\begin{aligned}\Delta_r G^{\ominus} &= \Delta_r E_0 - RT\left\{\ln\left(\frac{q^{\ominus}_{C,m}}{N_A}\right)^c + \ln\left(\frac{q^{\ominus}_{D,m}}{N_A}\right)^d - \ln\left(\frac{q^{\ominus}_{A,m}}{N_A}\right)^a - \ln\left(\frac{q^{\ominus}_{B,m}}{N_A}\right)^b\right\} \\ &= \Delta_r E_0 - RT\ln\left\{\frac{(q^{\ominus}_{C,m}/N_A)^c(q^{\ominus}_{D,m}/N_A)^d}{(q^{\ominus}_{A,m}/N_A)^a(q^{\ominus}_{B,m}/N_A)^b}\right\} \\ &= -RT\left\{-\frac{\Delta_r E_0}{RT} + \ln\left\{\frac{(q^{\ominus}_{C,m}/N_A)^c(q^{\ominus}_{D,m}/N_A)^d}{(q^{\ominus}_{A,m}/N_A)^a(q^{\ominus}_{B,m}/N_A)^b}\right\}\right\}\end{aligned}$$

En este punto podemos obtener una expresión para K comparando esta ecuación con $\Delta_r G^{\ominus} = -RT\ln K$, que da

$$\ln K = -\frac{\Delta_r E_0}{RT} + \ln\left\{\frac{(q^{\ominus}_{C,m}/N_A)^c(q^{\ominus}_{D,m}/N_A)^d}{(q^{\ominus}_{A,m}/N_A)^a(q^{\ominus}_{B,m}/N_A)^b}\right\}$$

Esta expresión se puede reordenar fácilmente para dar la Ec. 56 tomando antilogaritmos en ambos lados.[4]

(b) *Un equilibrio de disociación*

Podemos ilustrar la aplicación de la Ec. 56 a un equilibrio en el que una molécula diatómica X_2 se disocia en sus átomos:

$$X_2(g) \rightleftharpoons 2X(g) \qquad K = \frac{p_X^2}{p_{X_2}p^{\ominus}} \tag{58}$$

De acuerdo con la Ec. 56 (con $a = 1$, $b = 0$, $c = 2$ y $d = 0$):

$$K = \frac{(q^{\ominus}_{X,m}/N_A)^2}{q^{\ominus}_{X_2,m}/N_A}e^{-\Delta_r E_0/RT} = \frac{(q^{\ominus}_{X,m})^2}{q^{\ominus}_{X_2,m}N_A}e^{-\Delta_r E_0/RT} \tag{59}$$

con

$$\Delta_r E_0 = 2U^{\ominus}_{X,m}(0) - U^{\ominus}_{X_2,m}(0) = D_0(X—X) \tag{60}$$

donde D_0 (X—X) es la energía de disociación del enlace X—X.

4 En la forma de la ecuación química general para la reacción, Ec. 2.40, escribiríamos

$$K = \left\{\prod_J\left(\frac{q^{\ominus}_{J,m}}{N_A}\right)^{\nu_J}\right\}e^{-\Delta_r E_0/RT}$$

Las funciones de partición molares estándar de los átomos X son

$$q^{\ominus}_{X,m} = g_X \left(\frac{V^{\ominus}_m}{\Lambda^3_X}\right) = \frac{RTg_X}{p^{\ominus}\Lambda^3_X}$$

puesto que $V^{\ominus}_m = RT/p^{\ominus}$; g_X es la degeneración del nivel electrónico fundamental de X. La molécula diatómica X_2 también tiene grados de libertad rotacionales y vibracionales, por lo que su función de partición molar es

$$q^{\ominus}_{X_2,m} = g_{X_2} \left(\frac{V^{\ominus}_m}{\Lambda^3_{X_2}}\right) q^R_{X_2} q^V_{X_2} = \frac{RTg_{X_2} q^R_{X_2} q^V_{X_2}}{p^{\ominus}\Lambda^3_{X_2}}$$

siendo g_{X_2} la degeneración del nivel electrónico fundamental de X_2. De lo que resulta que la constante de equilibrio es

$$K = \frac{kTg^2_X \Lambda^3_{X_2}}{p^{\ominus} g_{X_2} q^R_{X_2} q^V_{X_2} \Lambda^6_X} e^{-D_0/RT} \qquad (61)$$

donde hemos empleado que $R/N_A = k$, la constante de Boltzmann. Todas las cantidades en dicha expresión pueden ser calculadas a partir de datos espectroscópicos. Las Λ están definidas en la Tabla 20.4 y dependen de las masas de las especies y de la temperatura; las expresiones para las funciones de partición rotacional y vibracional también están disponibles en la Tabla 20.4 y dependen de la constante rotacional y del número de ondas vibracional de la molécula.

Ejemplo 20.7 Evaluación de una constante de equilibrio

Evaluar la constante de equilibrio para la disociación $Na_2(g) \rightleftharpoons 2\,Na(g)$ a 1000 K a partir de los datos siguientes: $B = 0.1547$ cm^{-1}, $\tilde{\nu} = 159.2$ cm^{-1}, $D_0 = 70.4$ kJ mol^{-1}. Los átomos de Na tienen términos fundamentales dobletes.

Método Las funciones de partición requeridas están especificadas en la Ec. 61. Se han evaluado empleando las expresiones de la Tabla 20.4. Para una molécula diatómica homonuclear, $\sigma = 2$. En el cálculo de $kT/p^{\ominus}$ considerar $p^{\ominus} = 10^5$ Pa y 1 Pa m^3 = 1 J.

Respuesta Las funciones de partición y otras magnitudes requeridas son las siguientes:

$\Lambda(Na_2) = 8.14$ pm	$\Lambda(Na) = 11.5$ pm
$q^R(Na_2) = 2246$	$q^V(Na_2) = 4.885$
$g(Na) = 2$	$g(Na_2) = 1$

A partir de la Ec. 61

$$K = \frac{(1.38 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}) \times (1000\ \mathrm{K}) \times 4 \times (8.14 \times 10^{-12}\ \mathrm{m})^3}{(10^5\ \mathrm{Pa}) \times 2246 \times 4.885 \times (1.15 \times 10^{-11}\ \mathrm{m})^6} \times e^{-8.47} = 2.42$$

Comentario Para la conversión a una constante de equilibrio en función de concentraciones molares, utilizar $[J] = p_J/RT$.

Autoevaluación 20.7 Evaluar K a 1500 K.

[52]

(c) Contribuciones a la constante de equilibrio

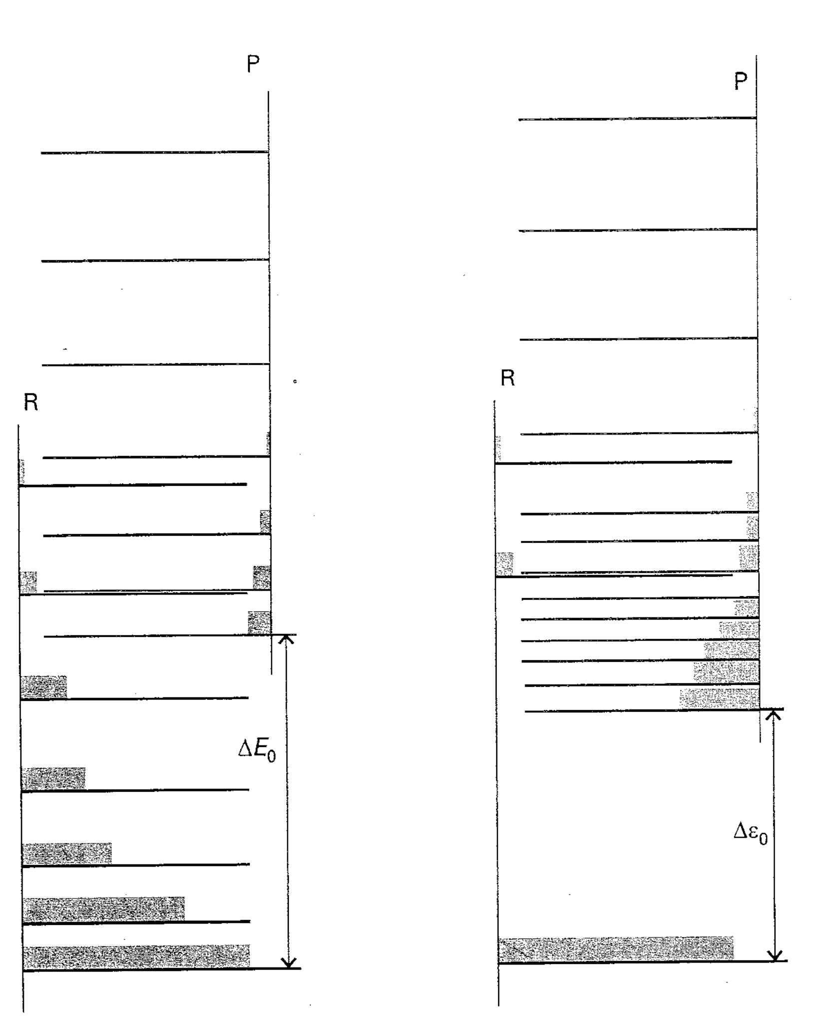
Ahora estamos en disposición de apreciar las bases físicas de las constantes de equilibrio. Para verlo, consideremos una reacción simple en fase gas $R \rightleftharpoons P$ (R para los reactivos, P para los productos).

La Figura 20.15 muestra dos conjuntos de niveles de energía; un conjunto de estados pertenece a R y el otro pertenece a P. Las poblaciones de los estados vienen dadas por la distribución de Boltzmann y son independientes de si un estado cualquiera pertenece a R o

a P. Por lo tanto, podemos imaginar una única distribución de Boltzmann extendida, sin distinción, sobre los dos conjuntos de estados. Si los espaciados de R y P son similares (como en la Fig. 20.15) y P está situado encima de R, el diagrama indica que R dominará en la mezcla de equilibrio. Sin embargo, si P tiene una densidad de estados elevada (un número elevado de estados en un intervalo de energía dado, como en la Fig. 20.16) entonces, aunque su energía del punto cero esté situada por encima de la de R, la especie P incluso puede llegar a dominar en el equilibrio.

Es bastante fácil demostrar (ver *Justificación 20.5*) que la relación de números de moléculas de R y P en el equilibrio viene dada por

$$\frac{N_P}{N_R} = \frac{q_P}{q_R}\, e^{-\Delta_r E_0/RT} \qquad (62)$$



20.15 Disposición de los niveles de energía de R (reactivos) y P (productos). En el equilibrio todos son accesibles (en diferente extensión, dependiendo de la temperatura) y la composición de equilibrio del sistema refleja la distribución global de poblaciones de Boltzmann. Si ΔE_0 aumenta, R se hace dominante.

20.16 Es importante tener en cuenta la densidad de estados de las moléculas. Aunque P pueda estar situado en energía por encima de R (es decir, si ΔE_0 es elevado y positivo), P puede tener muchos estados de manera que su población total domine en la mezcla. En términos de termodinámica clásica, debemos tener en cuenta tanto las entropías como las entalpías cuando se considera el equilibrio.

y, por lo tanto, que la constante de equilibrio para la reacción es

$$K = \frac{q_P}{q_R} e^{-\Delta_r E_0/RT} \qquad (63)$$

justo como se obtendría a partir de la Ec. 56.[5]

Justificación 20.5

La población en un estado i de un sistema compuesto (R, P) es

$$n_i = \frac{N e^{-\beta\varepsilon_i}}{q}$$

donde N es el número total de moléculas. El número total de moléculas de R es la suma de las poblaciones realizada sobre los estados que pertenecen a R; estos estados están etiquetados con r y poseen energías ε_r. El número total de moléculas P es la suma sobre los estados que pertenecen a P; estos estados están etiquetados con p y poseen energías ε'_p (la prima se justificará en breve):

$$N_R = \sum_r n_r = \frac{N}{q}\sum_r e^{-\beta\varepsilon_r} \qquad N_P = \sum_p n_p = \frac{N}{q}\sum_p e^{-\beta\varepsilon'_p}$$

La suma sobre los estados de R es la función de partición q_R, de manera que

$$N_R = \frac{Nq_R}{q}$$

La suma sobre los estados de P también es una función de partición, pero las energías están medidas desde el estado fundamental del sistema *combinado*, que es el estado fundamental de R. Sin embargo, puesto que $\varepsilon'_p = \varepsilon_p + \Delta\varepsilon_0$, donde $\Delta\varepsilon_0$ es la separación de las energías del punto cero (como en la Fig. 20.16),

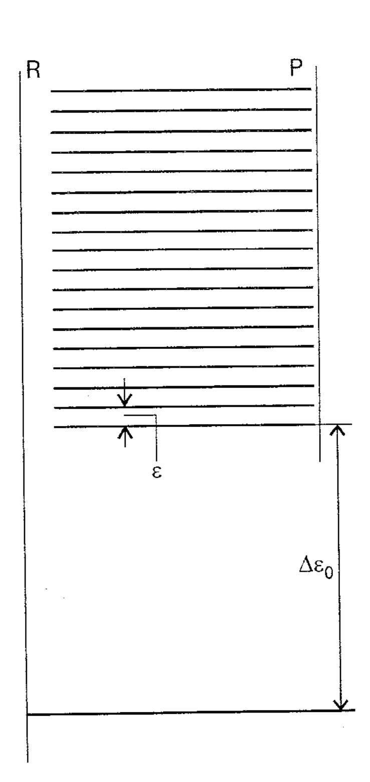
$$N_P = \frac{N}{q}\sum_p e^{-\beta(\varepsilon_p+\Delta\varepsilon_0)} = \frac{N}{q}\left(\sum_p e^{-\beta\varepsilon_p}\right) e^{-\beta\Delta\varepsilon_0} = \frac{Nq_P}{q} e^{-\Delta_r E_0/RT}$$

El paso de $\Delta\varepsilon_0/k$ a $\Delta_r E_0/R$ en el último paso corresponde a la conversión de energías moleculares en energías molares.

La constante de equilibrio de la reacción R $\rightleftharpoons$ P es proporcional a la razón de los números de moléculas de los dos tipos. Por lo tanto,

$$K = \frac{N_P}{N_R} = \frac{q_P}{q_R} e^{-\Delta_r E_0/RT}$$

como en la Ec. 63.



20.17 Modelo usado en el texto para explorar los efectos de las separaciones de energía y de la densidad de estados sobre el equilibrio. Los productos P pueden dominar considerando que ΔE_0 no es demasiado elevado y que P tiene una densidad de estados apreciable.

El contenido de la Ec. 63 se puede visualizar con más claridad exagerando las características moleculares que contribuyen en ella. Podemos suponer que R sólo tiene un único nivel accesible, lo que implica que $q_R = 1$. También supongamos que P tiene un número elevado de niveles uniformemente espaciados y próximos (Fig. 20.17). Entonces, la función de partición de P es $q_P = kT/\varepsilon$. En este sistema modelo, la constante de equilibrio es

$$K = \frac{kT}{\varepsilon} e^{-\Delta_r E_0/RT} \qquad (64)$$

Cuando $\Delta_r E_0$ sea muy elevado, el término exponencial dominará y $K \ll 1$, lo que implica que muy poco P estará presente en el equilibrio. Cuando $\Delta_r E_0$ sea pequeño pero positivo, K po-

5 Para un equilibrio R $\rightleftharpoons$ P, los factores V de la función de partición se simplifican, por lo que la aparición de q en lugar de $q^{\ominus}$ no tiene ningún efecto. En el caso de una reacción más general, la conversión de q en $q^{\ominus}$ se produce en la etapa de transformación de las presiones que aparecen en K en número de moléculas.

drá exceder el valor 1 debido a que el factor kT/ε puede ser lo suficientemente elevado como para paliar el valor pequeño del término exponencial. El valor de K refleja la abundancia de P en el equilibrio, habida cuenta su densidad de estados elevada. A bajas temperaturas $K \ll 1$ y el sistema está formado exclusivamente por R. A temperaturas elevadas el término exponencial se aproxima a 1 y el factor preexponencial es elevado. Por consiguiente, P resulta dominante. Vemos que, en esta reacción endotérmica (endotérmica debido a que P está situado por encima de R), un aumento de la temperatura favorece la formación de P, debido a que sus estados se hacen más accesibles. Este comportamiento es el que analizamos superficialmente en el Capítulo 9.

El modelo demuestra también por qué es la energía de Gibbs, G, y no la entalpía, la que determina la posición del equilibrio. Muestra que la densidad de estados (y por consiguiente la entropía) de cada especie y sus energías relativas controlan la distribución de poblaciones y, por lo tanto, el valor de la constante de equilibrio.

Ideas clave

Relaciones fundamentales

20.1 Funciones termodinámicas
- ☐ ver Tabla 20.1
- ☐ función de partición molar (10)

20.2 Función de partición molecular
- ☐ ver Tabla 20.4
- ☐ temperatura de rotación
- ☐ número de simetría
- ☐ subgrupo rotacional
- ☐ temperatura de vibración

Utilización de la termodinámica estadística

20.3 Energías medias
- ☐ energía media de un modo (28)

20.4 Capacidades caloríficas
- ☐ capacidad calorífica de un modo (38)
- ☐ capacidad calorífica total (42)

20.5 Ecuaciones de estado
- ☐ integral de configuración
- ☐ función f de Mayer
- ☐ potencial de esferas duras (50)

20.6 Entropías residuales
- ☐ entropía residual (54)

20.7 Constantes de equilibrio
- ☐ función de partición molar estándar
- ☐ constante de equilibrio (56)

Lecturas adicionales

Artículos de interés general

C.W. David, A tractable model for studying solution thermodynamics. *J. Chem. Educ.* **64**, 484 (1987).

R.A. Alberty, The effect of a catalyst on the thermodynamic properties and partition functions of a group of isomers. *J. Chem. Educ.* **65**, 409 (1988).

M. Ross, Equations of state. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **6**, 291. VCH New York (1993).

Textos y fuentes de datos e información

A. Ben-Naim, *Statistical thermodynamics for chemists and biologists.* Plenum, New York (1992).

T.L. Hill, *An introduction to statistical mechanics.* Dover. New York (1986).

N. Davidson, *Statistical thermodynamics.* McGraw-Hill, New York (1962).

K. Lucas, *Applied statistical thermodynamics.* Springer-Verlag, New York (1991).

D. Chandler, *Introduction to statistical mechanics.* Oxford University Press (1987).

C.E. Hecht, *Statistical mechanics and kinetic theory.* W.H. Freeman & Co, New York (1990).

Ejercicios

20.1 (a) Utilizar el teorema de equipartición para estimar la capacidad calorífica molar a volumen constante de (a) I_2, (b) CH_4, (c) C_6H_6 en fase gas a 25°C.

20.1 (b) Utilizar el teorema de equipartición para estimar la capacidad calorífica molar a volumen constante de (a) O_3, (b) C_2H_6, (c) CO_2 en fase gas a 25°C.

20.2 (a) Estimar el valor de $\gamma = C_p/C_V$ para el amoniaco gaseoso y el metano. Realizar el cálculo teniendo en cuenta o despreciando la contribución vibracional a la energía. ¿Qué valor se aproxima más a la previsión experimental a 25°C?

20.2 (b) Estimar el valor de $\gamma = C_p/C_V$ para el dióxido de carbono. Realizar el cálculo teniendo en cuenta o despreciando la contribución vibracional a la energía. ¿Qué valor se aproxima más a la previsión experimental a 25°C?

20.3 (a) Estimar la función de partición rotacional del HCl a (a) 25°C y (b) 250°C.

20.3 (b) Estimar la función de partición rotacional del O_2 a (a) 25°C y (b) 250°C.

20.4 (a) Hallar el número de simetría para cada una de las moléculas siguientes: (a) CO, (b) O_2, (c) H_2S, (d) SiH_4 y (e) $CHCl_3$.

20.4 (b) Hallar el número de simetría para cada una de las moléculas siguientes: (a) CO_2, (b) O_3, (c) SO_3, (d) SF_6 y (e) Al_2Cl_6.

20.5 (a) Calcular la función de partición rotacional del H_2O a 298 K a partir de sus constantes rotacionales 27.878 cm^{-1}, 14.509 cm^{-1} y 9.287 cm^{-1}. ¿Por encima de qué temperatura es válida la aproximación de temperaturas elevadas?

20.5 (b) Calcular la función de partición rotacional del SO_2 a 298 K a partir de sus constantes rotacionales 2.02736 cm^{-1}, 0.34417 cm^{-1} y 0.293535 cm^{-1}. ¿Por encima de qué temperatura es válida la aproximación de temperaturas elevadas?

20.6 (a) A partir del resultado del Ejercicio 20.5a, calcular la contribución rotacional a la entropía molar del vapor de agua a 25°C.

20.6 (b) A partir del resultado del Ejercicio 20.5b, calcular la contribución rotacional a la entropía molar del dióxido de azufre a 25°C.

20.7 (a) Calcular la función de partición rotacional del CH_4 (a) a partir de la suma directa de los niveles de energía a 298 K y 500 K y (b) a partir de la aproximación de temperatura elevada. Considerar $B = 5.2412$ cm^{-1}.

20.7 (b) Calcular la función de partición rotacional del CH_3CN (a) a partir de la suma directa de los niveles de energía a 298 K y 500 K y (b) a partir de la aproximación de temperatura elevada. Considerar $A = 5.28$ cm^{-1} y $B = 0.307$ cm^{-1}.

20.8 (a) La longitud del enlace del O_2 es 120.75 pm. Utilizar la aproximación de temperatura elevada para calcular la función de partición rotacional de la molécula a 300 K.

20.8 (b) La molécula de NOF es un rotor asimétrico con constantes rotacionales 3.1752 cm^{-1}, 0.3951 cm^{-1} y 0.3505 cm^{-1}. Calcular la función de partición rotacional de la molécula a (a) 25°C, (b) 100°C.

20.9 (a) Representar la capacidad calorífica molar de un conjunto de osciladores armónicos en función de T/θ_V y predecir la capacidad calorífica vibracional del etino a (a) 298 K, (b) 500 K. Los modos normales (y sus degeneraciones entre paréntesis) aparecen a los números de ondas 612(2), 729(2), 1974, 3287 y 3374 cm^{-1}.

20.9 (b) Representar la capacidad calorífica molar de un conjunto de osciladores armónicos en función de T/θ_V y predecir la entropía molar estándar del etino a (a) 298 K, (b) 500 K. Ver ejercicio anterior para los datos.

20.10 (a) La molécula de CO_2 es lineal y sus números de ondas vibracionales son 1388.2 cm^{-1}, 667.4 cm^{-1} y 2349.2 cm^{-1}, siendo el último doblemente degenerado y los otros dos no degenerados. La constante rotacional de la molécula vale 0.3902 cm^{-1}. Calcular las contribuciones rotacionales y vibracionales a la energía de Gibbs molar a 298 K.

20.10 (b) La molécula de O_3 es angular y sus números de ondas vibracionales son 1110 cm^{-1}, 705 cm^{-1} y 1042 cm^{-1}. Las constantes rotacionales de la molécula valen 3.553 cm^{-1}, 0.4452 cm^{-1} y 0.3948 cm^{-1}. Calcular las contribuciones rotacionales y vibracionales a la energía de Gibbs molar a 298 K.

20.11 (a) El nivel fundamental de Cl es $^2P_{3/2}$ y el nivel $^2P_{1/2}$ está situado 881 cm^{-1} por encima. Calcular la contribución electrónica a la capacidad calorífica de los átomos de Cl a (a) 500 K y (b) 900 K.

20.11 (b) El primer estado electrónico excitado del O_2 es un $^1\Delta_g$ y está situado 7918.1 cm^{-1} por encima de su nivel fundamental, que es un $^3\Sigma_g^-$. Calcular la contribución electrónica a la energía de Gibbs molar del O_2 a 400 K.

20.12 (a) El nivel fundamental del ion Co^{2+} en el $CoSO_4{\cdot}7H_2O$ se puede describir como $^4T_{9/2}$. La entropía del sólido a temperaturas por debajo de 1 K se deriva casi exclusivamente del spin electrónico. Estimar la entropía del sólido a estas temperaturas.

20.12 (b) Estimar la contribución del spin a la entropía molar de un sólido en una muestra de un complejo *d*-metálico con $S = \frac{5}{2}$.

20.13 (a) Calcular la entropía molar residual de un sólido cuyas moléculas pueden adoptar (a) tres, (b) cinco, (c) seis orientaciones de igual energía a $T = 0$.

20.13 (b) Suponer que la molécula hexagonal $C_6H_nF_{6-n}$ tiene una entropía residual debida a la similitud de los átomos de H y de F. Calcular la entropía residual para cada valor de n.

20.14 (a) Una molécula de DNA humana media tiene 5×10^8 binucleótidos (peldaños de la escalera del DNA) de cuatro tipos diferentes. Si cada peldaño estuviera escogido al azar entre estas cuatro posibilidades, ¿cuál podría ser la entropía residual asociada con esta molécula de DNA típica?

20.14 (b) Calcular la entropía molar estándar del N_2(g) a 298 K a partir de su constante rotacional $B = 1.9987$ cm^{-1} y de su número de ondas $\tilde{\nu} = 2358$ cm^{-1}. El valor termodinámico es 192.1 J K^{-1} mol^{-1}. ¿Qué sugiere esto acerca del sólido a $T = 0$?

20.15 (a) Calcular la constante de equilibrio de la reacción $I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$ a 1000 K a partir de los siguientes datos del I_2: $\tilde{\nu} = 214.36$ cm^{-1}, $B = 0.0373$ cm^{-1}, $D_e = 1.5422$ eV. El nivel fundamental de los átomos de I es $^2P_{3/2}$, cuádruplemente degenerado.

20.15 (b) Calcular el valor de K a 298 K para la reacción de intercambio isotópico en fase gas $2\,^{79}Br^{81}Br \rightleftharpoons {}^{79}Br^{79}Br + {}^{81}Br^{81}Br$. La molécula de Br_2 tiene un nivel fundamental no degenerado sin otros estados electrónicos cercanos. Basar el cálculo en el número de ondas de la vibración de $^{79}Br^{81}Br$, que es 323.33 cm^{-1}.

Problemas

Problemas numéricos

20.1 La molécula de NO tiene un nivel electrónico fundamental doblemente degenerado y un nivel excitado doblemente degenerado a 121.1 cm^{-1}. Calcular la contribución electrónica a la capacidad calorífica molar de la molécula a (a) 50 K, (b) 298 K y (c) 500 K.

20.2 Comprobar si un campo magnético puede afectar a la capacidad calorífica de una molécula paramagnética calculando la contribución electrónica a la capacidad calorífica de una molécula de NO_2 situada en un campo magnético. Estimar la capacidad calorífica a volumen constante utilizando la equipartición y calcular el porcentaje de variación de la capacidad calorífica provocado por un campo magnético de 5.0 T a (a) 50 K, (b) 298 K.

20.3 Los niveles de energía de un grupo CH_3 unido a un fragmento más grande vienen dados por la expresión de una partícula en un anillo, suponiendo que el grupo está girando libremente. ¿Cuál es la contribución de temperatura elevada a la capacidad calorífica y a la entropía del grupo que gira libremente a 25°C? El momento de inercia del CH_3 alrededor de su eje C_3 es 5.341×10^{-47} kg m^2.

20.4 Calcular la dependencia con la temperatura de la capacidad calorífica del p-H_2 (en el que sólo están poblados los estados rotacionales con valores pares de J) a bajas temperaturas, suponiendo que sus niveles rotacionales $J = 0$ y $J = 2$ constituyen un sistema que se parece a un sistema de dos niveles, excepto en la degeneración del nivel superior. Utilizar $B = 60.864$ cm^{-1} y hacer una representación aproximada de la curva de la capacidad calorífica. De hecho, la capacidad calorífica experimental del p-H_2 muestra un pico a bajas temperaturas.

20.5 El espectro de microondas de rotación pura del HCl tiene líneas de absorción en los siguientes números de ondas (en cm^{-1}): 21.19, 42.37, 63.56, 84.75, 105.93, 127.12, 148.31, 169.49, 190.68, 211.87, 233.06, 254.24, 275.43, 296.62, 317.80, 338.99, 360.18, 381.36, 402.55, 423.74, 444.92, 466.11, 487.30, 508.48. Calcular la función de partición rotacional a 25°C mediante suma directa.

20.6 Calcular la constante de equilibrio de la reacción CD_4 (g) + HCl (g) $\rightleftharpoons$ CHD_3 (g) + DCl (g) y representarla en función de la temperatura en el intervalo de 300 K a 1000 K, utilizando los siguientes datos (los números entre paréntesis son las degeneraciones): $\tilde{\nu}(CHD_3)/cm^{-1}$ = 2993(1), 2142(1), 1003(3), 1291(2), 1036(2); $\tilde{\nu}$ $(CD_4)/cm^{-1}$ = 2109(1), 1092(2), 2259(3), 996(3); $\tilde{\nu}$(HCl)/cm^{-1} = 2991; $\tilde{\nu}$ (DCl)/cm^{-1} = 2145; B (HCl)/cm^{-1} = 10.59; B (DCl)/cm^{-1} = 5.445; B $(CHD_3)/cm^{-1}$ = 3.28; A $(CHD_3)/cm^{-1}$ = 2.63; B $(CD_4)/cm^{-1}$ = 2.63.

20.7 El intercambio de deuterio entre un ácido y el agua es un importante tipo de equilibrio que podemos examinar empleando datos espectroscópicos de las moléculas. Calcular la constante de equilibrio a (a) 298 K y (b) 800 K para la reacción de intercambio en fase gas H_2O + DCl $\rightleftharpoons$ HDO + HCl a partir de los siguientes datos: $\tilde{\nu}(H_2O)/cm^{-1}$ = 3656.7, 1594.8, 3755.8; $\tilde{\nu}$ (HDO)/cm^{-1} = 2726.7, 1402.2, 3707.5; A $(H_2O)/cm^{-1}$ = 27.88; B $(H_2O)/cm^{-1}$ = 14.51; C $(H_2O)/cm^{-1}$ = 9.29; A (HDO)/cm^{-1} = 23.88; B (HDO)/cm^{-1} = 9.102; C (HDO)/cm^{-1} = 6.417; B (HCl)/cm^{-1} = 10.59; B (DCl)/cm^{-1} = 5.449; $\tilde{\nu}$(HCl)/cm^{-1} = 2991; $\tilde{\nu}$(DCl)/cm^{-1} = 2145.

Problemas teóricos

20.8 Deducir la ecuación de Sackur-Tretrode para un gas monoatómico confinado en una superficie bidimensional y desarrollar una expresión para la entropía molar estándar de condensación en la formación de una película superficial móvil.

20.9 Deducir expresiones para la energía interna, la capacidad calorífica, la entropía, la energía de Helmholtz y la energía de Gibbs para un oscilador armónico. Expresar los resultados en función de la temperatura de vibración, θ_V, y hacer representaciones de cada propiedad frente a T/θ_V.

20.10 Aunque expresiones parecidas a $\langle\varepsilon\rangle = -\mathrm{d} \ln q/\mathrm{d}\beta$ son útiles para manipulaciones formales en termodinámica estadística y para expresar funciones termodinámicas en elegantes fórmulas, en general introducen más problemas de lo necesario cuando se utilizan en aplicaciones prácticas. Cuando se dispone de una tabla de niveles de energía, a menudo es mucho más conveniente evaluar las siguientes sumas directamente:

$$q = \sum_j e^{-\beta\varepsilon_j} \qquad \dot{q} = \sum_j \beta\varepsilon_j e^{-\beta\varepsilon_j} \qquad \ddot{q} = \sum_j (\beta\varepsilon_j)^2 e^{-\beta\varepsilon_j}$$

(a) Deducir expresiones para la energía interna, la capacidad calorífica y la entropía en función de estas tres funciones. (b) Aplicar la técnica al cálculo de la contribución electrónica a la capacidad calorífica molar a volumen constante del vapor de magnesio a 5000 K usando los siguientes datos:

Término	^1S	$^3P_0$	$^3P_1$	$^3P_2$	$^1P_1$	^3S
Degeneración	1	1	3	5	3	3
$\tilde{\nu}/cm^{-1}$	0	21 850	21 870	21 911	35 051	41 197

20.11 Determinar si un campo magnético puede modificar el valor de una constante de equilibrio. Considerar el equilibrio I_2 (g) $\rightleftharpoons$ 2I (g) a 1000 K y calcular la relación de constantes de equilibrio $K(\mathcal{B})/K$, donde $K(\mathcal{B})$ es la constante de equilibrio cuando está presente el campo magnético $\mathcal{B}$ y rompe la degeneración de los cuatro estados del nivel $^2P_{3/2}$. Los datos de las especies se encuentran en el Ejercicio 20.15a. El valor g electrónico de los átomos es $\frac{4}{3}$. Calcular el campo requerido para cambiar la constante de equilibrio en un 1 %.

20.12 La razón de capacidades caloríficas de un gas determina la velocidad del sonido en su seno, según indica la fórmula

$$c_s = \left(\frac{\gamma RT}{M}\right)^{1/2}$$

donde $\gamma = C_p/C_V$ y M es el peso molecular del gas. Deducir una expresión para la velocidad del sonido en un gas ideal de moléculas (a) diatómicas, (b) triatómicas lineales, (c) triatómicas no lineales a temperaturas elevadas (con la traslación y la rotación activas). Estimar la velocidad del sonido en el aire a 25°C.

Problemas adicionales propuestos por Carmen Giunta y Charles Trapp

20.13 Para el H_2, a muy bajas temperaturas, sólo se observan las contribuciones traslacionales a la capacidad calorífica. Para temperaturas superiores a $\theta_R = hcB/k$, la contribución rotacional a la capacidad calorífica se vuelve significativa. A temperaturas aún mayores, por encima de $\theta_V = h\nu/k$, la vibración también contribuye. No obstante, a esta última temperatura se debe tener en cuenta la disociación de la molécula en átomos. (a) Explicar el origen de las expresiones para θ_R y θ_V y calcular sus valores para el hidrógeno. (b) Obtener una expresión para la capacidad calorífica a presión constante del hidrógeno a todas las temperaturas, teniendo en cuenta la disociación del hidrógeno. (c) Realizar una representación de la capacidad calorífica a presión constante en función de la temperatura en la región de temperatura elevada, donde la disociación de la molécula es significativa.

20.14 J.G. Dojahn, E.C.M. Chen y W.E. Wentworth [*J. Phys. Chem.* **100**, 9649 (1996)] caracterizaron las curvas de energía potencial de los estados fundamental y electrónicos de los aniones de halógenos diatómicos homonucleares. El estado fundamental del F_2^- es un $^2\Sigma_u^+$ con un número de ondas vibracional fundamental de 450.0 cm^{-1} y una distancia internuclear de equilibrio de 190.0 pm. Los dos primeros estados excitados están 1.609 y 1.702 eV por encima del estado fundamental. Calcular la entropía molar estándar del F_2^- a 298 K.

20.15 R. Viswanathan, R.W. Schmude, Jr. y K.A. Gingerich [*J. Phys. Chem.* **100**, 10784 (1996)] estudiaron experimental y teóricamente las propiedades termodinámicas de varias especies de boro-silicio en fase gas. Estas especies se pueden formar en la deposición química en fase vapor a alta temperatura de semiconductores de base silicio. Entre los cálculos reseñados está el cálculo de la función de Gibbs del BiS(g) a diferentes temperaturas, basado en un estado fundamental $^4\Sigma^-$, con una distancia internuclear de equilibrio de 190.5 pm y un número de ondas vibracional fundamental de 772 cm^{-1}, y un primer nivel excitado $^2P_0$ 8000 cm^{-1} por encima del nivel fundamental. Calcular la función de Gibbs molar $G_m^\ominus(2000\text{ K}) - G_m^\ominus(0)$.

20.16 En un estudio espectroscópico del fulereno C_{60}, F. Negri, G. Orlandi y F. Zerbetto [*J. Phys. Chem.* **100**, 10849 (1996)] presentan los números de ondas de todos los modos normales de vibración de la molécula. El número de ondas del modo simple A_u es 976 cm^{-1}; los números de ondas de los cuatro modos tres veces degenerados T_{1u} son 525, 578, 1180 y 1430 cm^{-1}; los números de ondas para los cinco modos tres veces degenerados T_{2u} son 354, 715, 1037, 1190 y 1540 cm^{-1}; los números de ondas de los seis modos cuatro veces degenerados G_u son 345, 757, 776, 963, 1315 y 1410 cm^{-1} y los números de ondas para los siete modos cinco veces degenerados H_u son 403, 525, 667, 738, 1215, 1342 y 1566 cm^{-1}. ¿Cuántos modos tienen una temperatura de vibración θ_V por debajo de 1000 K? Estimar la capacidad calorífica molar a volumen constante del C_{60} a 1000 K, contando como activos todos los modos con θ_V por debajo de esta temperatura.

20.17 J. Hutter, H.P. Lüthi y F. Diederich [*J. Amer. Chem. Soc.* **116**, 750 (1994)] examinaron la estructura geométrica y vibracional de varias moléculas de carbono de fórmula C_n. Sabiendo que el estado fundamental del C_3, una molécula encontrada en el espacio interestelar y en llamas, es un singulete doblado con momentos de inercia 39.340, 39.032 y 0.3082 u Å^2 y con números de ondas vibracionales de 63.4, 1224.5 y 2040 cm^{-1}, calcular $G_m^\ominus(10.00\text{ K}) - G_m^\ominus(0)$ y $G_m^\ominus(1000\text{ K}) - G_m^\ominus(0)$ para el C_3.

20.18 La molécula de Cl_2O_2, que se cree que participa en la disminución estacional del ozono sobre la Antártida, ha sido estudiada de múltiples maneras. M. Birk, R.R. Friedl, E.A. Cohen, H.M. Pickett y S.P. Sander [*J. Chem. Phys.* **91**, 6588 (1989)] proporcionan sus constantes rotacionales (realmente cB): 13109.4, 2309.8 y 2139.7 MHz. Muestran también que su espectro rotacional corresponde a una molécula con un número de simetría de 2.19. J. Jacobs, M. Kronberg, H.S.P. Möller y H. Willner [*J. Amer. Chem. Soc.* **116**, 1106 (1994)] dan sus números de ondas vibracionales 753, 542, 310, 127, 646 y 419 cm^{-1}. Calcular $G_m^\ominus(200\text{ K}) - G_m^\ominus(0)$ para el Cl_2O_2.

20.19 (a) Demostrar que el número de moléculas en un estado rotacional dado de una molécula lineal viene dado por $N_J = C(2J+1)e^{-hcBJ(J+1)/kT}$, siendo C una constante. (b) Utilizar este resultado para demostrar la Ec. 16.45 para el valor J del nivel de energía rotacional más poblado. (c) Estimar la temperatura a la que se hizo el espectro del HCl mostrado en la Figura 16.40.

21 Técnicas de difracción

Estructura cristalina

21.1 Redes y celdas unidad

21.2 Identificación de los planos cristalinos

Difracción de rayos X

21.3 Ley de Bragg

21.4 El método de polvo

21.5 Difracción de rayos X de monocristales

Información a partir de un análisis de rayos X

21.6 Empaquetamiento de esferas idénticas: cristales metálicos

21.7 Cristales iónicos

21.8 Configuraciones absolutas

Difracción de neutrones y electrones

21.9 Difracción de neutrones

21.10 Difracción de electrones

Ideas clave

Lecturas adicionales

Ejercicios

Problemas

En este capítulo volvemos a estudiar técnicas utilizadas para determinar la estructura, pero centrándonos en la ordenación geométrica de los átomos y en la distribución de los electrones, más que en los niveles energéticos. Todas las técnicas descritas en este capítulo utilizan la difracción de ondas por objetos de dimensiones similares a la longitud de onda de la radiación.

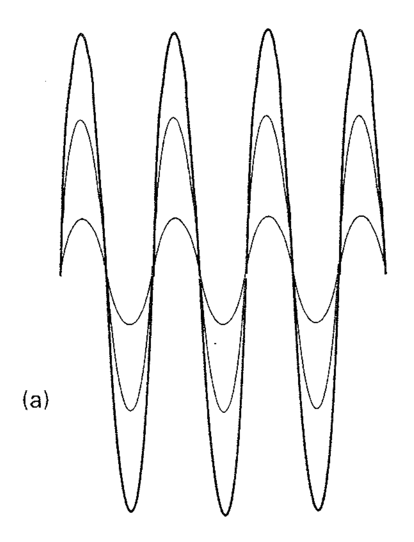
En primer lugar, veremos cómo describir la ordenación regular de los átomos en un cristal y la simetría de esta ordenación. A continuación, consideraremos los principios básicos de la difracción de rayos X y veremos que permiten obtener las dimensiones de la celda unidad y su simetría a partir de experimentos con muestras en forma de polvo. Finalmente, volveremos a la técnica de mayor interés que es la difracción de rayos X de monocristales, y veremos cómo se puede interpretar el patrón de difracción en función de la distribución de densidad electrónica en una celda unidad. Además, estudiaremos algunos de los principios que determinan las estructuras cristalinas que se observan mediante la difracción de rayos X.

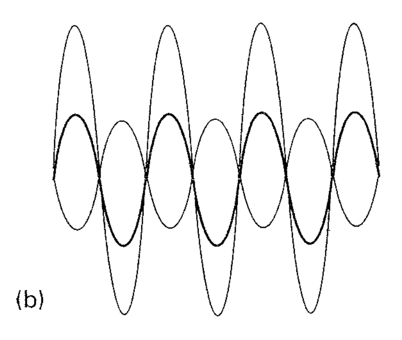
En la sección final de este capítulo veremos que la difracción de neutrones y de electrones presenta similitudes con la de rayos X, ofreciendo una información complementaria.

Una propiedad característica de las ondas es que interfieren unas con otras, obteniéndose un desplazamiento mayor cuando los máximos o los mínimos coinciden y un desplazamiento inferior cuando los máximos coinciden con los mínimos (Fig. 21.1). Según la teoría clásica del electromagnetismo, la intensidad de la radiación electromagnética es proporcional al cuadrado de la amplitud de las ondas. Por tanto, las zonas con interferencia constructiva o destructiva aparecen como zonas de intensidad amplificada o reducida. El fenómeno de la **difracción** es la interferencia causada por un objeto situado en el camino de las ondas y la variación de intensidad provocada se registra en el denominado **patrón de difracción**. La difracción tiene lugar cuando las dimensiones del objeto que difracta son comparables a la longitud de onda de la radiación.

Los rayos X tienen longitudes de onda comparables a las longitudes de enlace de las moléculas y a las distancias entre átomos de un cristal (alrededor de 100 pm). Analizando un patrón de difracción de rayos X es posible obtener una descripción detallada de la posición de los átomos, incluso en moléculas tan complejas como las proteínas. Electrones que se mueven a alre-

dedor de 20 000 km s^{-1} (después de acelerarlos con unos 4 kV) tienen longitudes de onda de 40 pm y pueden también ser difractados por moléculas, superficies y capas finas sólidas. Los neutrones generados en un reactor nuclear y después frenados hasta velocidades térmicas tienen longitudes de onda similares y pueden ser también utilizadados para estudios de difracción.





21.1 Cuando dos ondas están en la misma región del espacio interfieren. Dependiendo de su fase relativa, pueden interferir (a) constructivamente, para dar una amplitud mayor, (b) destructivamente, para dar una amplitud menor. Las ondas se muestran en negro y la resultante en verde.

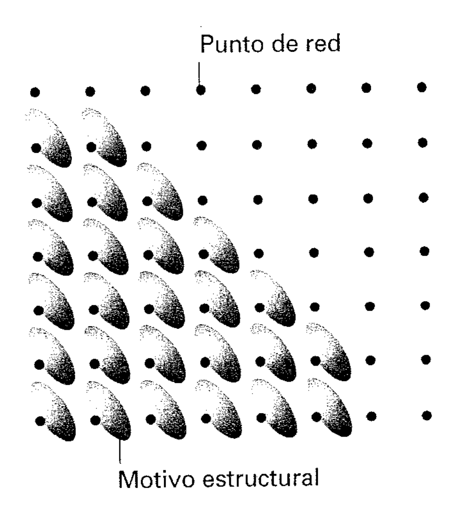
Estructura cristalina

En los inicios de la historia de la ciencia moderna se sugirió que la forma regular externa de los cristales debía ser el reflejo de una regularidad interna de sus constituyentes. En esta sección veremos cómo describir la ordenación de los átomos en los cristales.

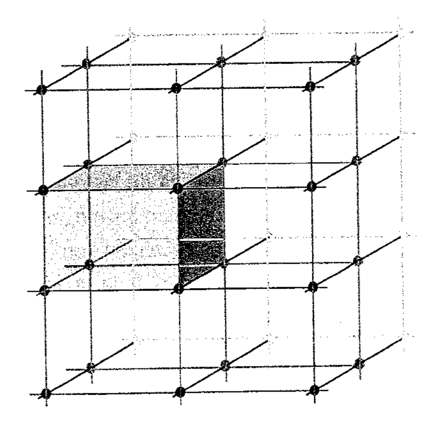
21.1 Redes y celdas unidad

Un cristal se construye a partir de la repetición regular de unos "motivos estructurales" que pueden ser átomos, moléculas o grupos de átomos, moléculas o iones. Una **red espacial** es el conjunto formado por puntos que representan la situación de estos motivos (Fig. 21.2). La red espacial es, por tanto, el armazón abstracto de la estructura cristalina. Más formalmente, una red espacial es un conjunto tridimensional infinito de puntos, cada uno de los cuales está rodeado de una forma idéntica por sus vecinos, que define la estructura básica del cristal. En algunos casos puede haber un motivo estructural centrado en cada punto de la red, aunque esto no es necesario. La **estructura cristalina** se obtiene asociando a cada punto de la red un motivo estructural idéntico.

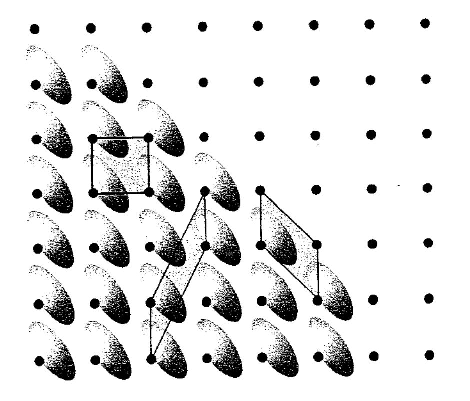
La **celda unidad** es un paralalepípedo imaginario (figuras de lados paralelos) que contiene una unidad del motivo que se repite por traslación (Fig. 21.3). La celda unidad se puede imaginar como la región fundamental a partir de la que se puede construir todo el cristal por simple desplazamiento traslacional (como los ladrillos en una pared). Normalmente, la celda unidad se obtiene juntando puntos vecinos de la red mediante líneas rectas (Fig. 21.4). Dicha celda unidad se denomina **primitiva**. Algunas veces es más conveniente dibujar celdas no primitivas que también contienen puntos de la red en sus centros o en pares de caras opuestas. La misma red se puede describir mediante un número infinito de celdas unidad distintas, pero normalmente se escoje la que tiene los lados de menor longitud y que son lo más perpendiculares posible unos con otros. Las longitudes de los lados de una celda unidad se identifican mediante *a*, *b* y *c* y los ángulos entre ellas mediante α, β y γ (Fig. 21.5).



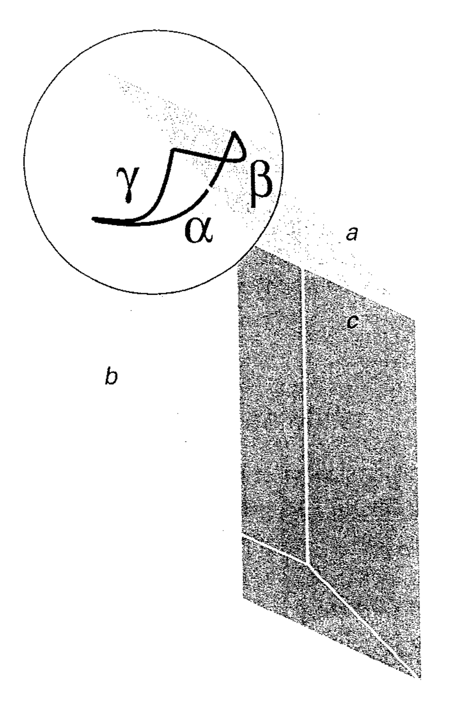
21.2 Cada punto de la red corresponde a la posición de un motivo estructural (por ejemplo, una molécula o un grupo de moléculas). La red cristalina es la ordenación de los puntos de red; la estructura cristalina es la colección de motivos estructurales dispuestos de acuerdo con la red.



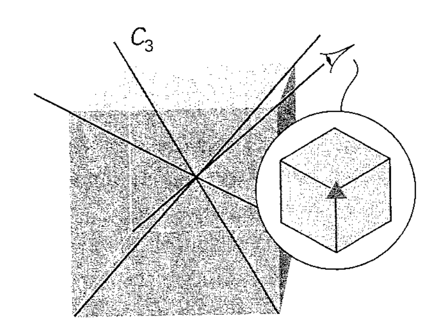
21.3 La celda unidad es un paralalepípedo (no necesariamente rectangular) a partir del que se puede construir la estructura completa del cristal utilizando solamente la traslación (sin reflexiones, rotaciones o inversiones).



21.4 Una celda unidad se puede elegir de diferentes maneras, tal como se muestra aquí. Por convenio, se escoje la celda que representa la simetría completa de la red. En esta red rectangular, normalmente se adoptaría la celda unidad rectangular.



21.5 Notación para los lados y ángulos de una celda unidad. Obsérvese que el ángulo α está en el plano (b, c) y perpendicular al eje a.



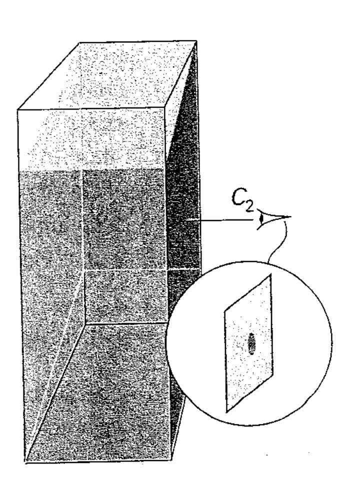
21.6 Una celda unidad perteneciente al sistema cúbico tiene cuatro ejes ternarios dispuestos tetraédricamente. El detalle muestra la simetría terciaria.

Tabla 21.1 Los siete sistemas cristalinos

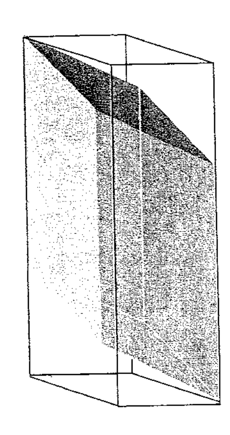
Sistema	Simetrías esenciales
Triclínico	Ninguna
Monoclínico	Un eje C_2
Ortorrómbico	Tres ejes perpendiculares C_2
Romboédrico	Un eje C_3
Tetragonal	Un eje C_4
Hexagonal	Un eje C_6
Cúbico	Cuatro ejes C_3 en posición tetraédrica

Las celdas unidad se clasifican en siete **sistemas cristalinos** según los elementos de simetría rotacional que poseen. Una celda unidad cúbica, por ejemplo, tiene cuatro ejes terciarios en situación tetraédrica (Fig. 21.6). Una celda unidad monoclínica tiene un eje binario; por convenio este único eje es el eje b (Fig. 21.7). Una celda unidad triclínica no tiene simetría rotacional y normalmente sus tres lados y ángulos son distintos (Fig. 21.8). La Tabla 21.1 recoge las **simetrías esenciales**, que son los elementos que deben estar presentes para que una celda unidad pertenezca a un determinado sistema cristalino.

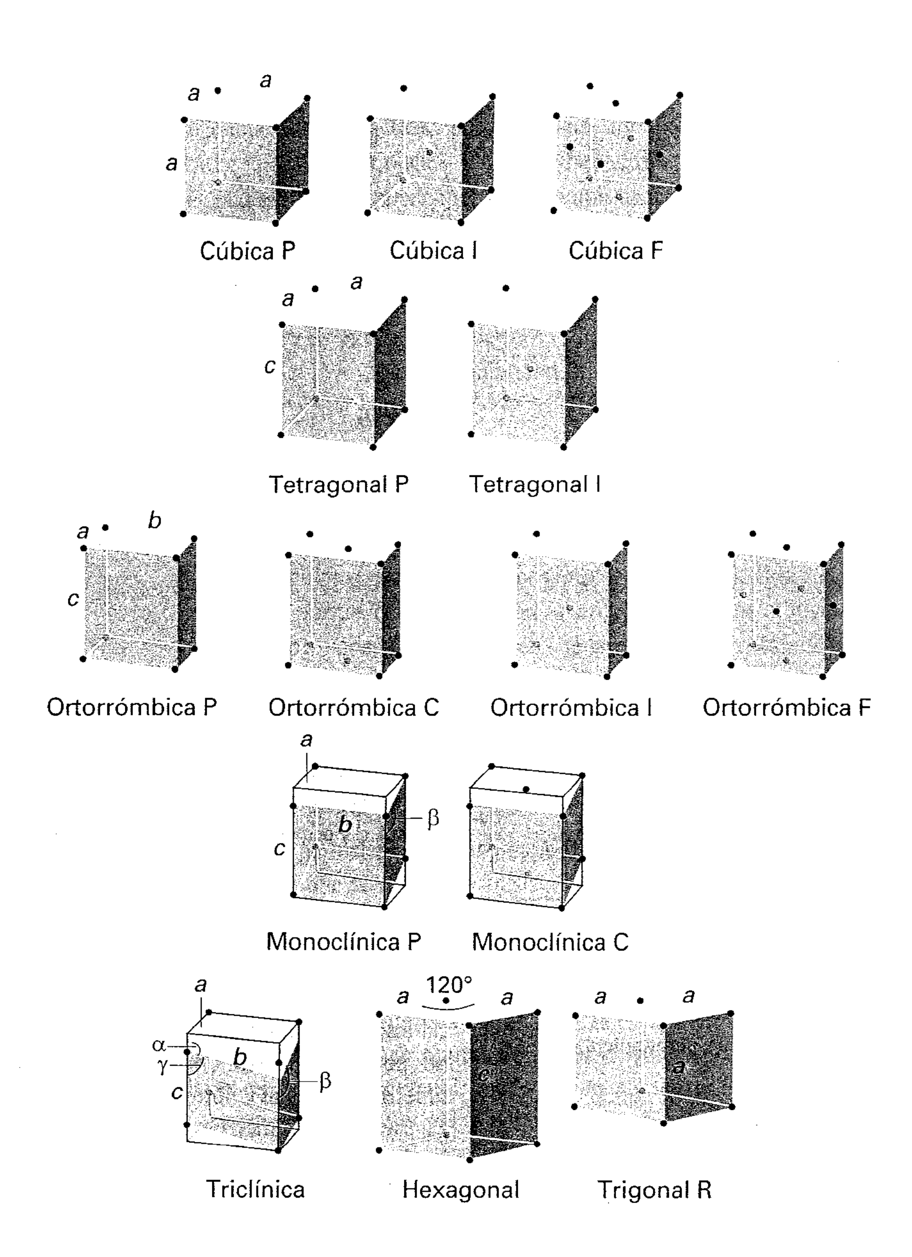
En tres dimensiones solamente existen 14 redes cristalinas distintas. La Figura 21.9 ilustra estas **redes de Bravais**. Por convención, algunas de estas redes se representan mediante cel-



21.7 Una celda unidad perteneciente al sistema monoclínico tiene un eje binario (la ampliación lo muestra con más detalle).



21.8 Una celda unidad triclínica no tiene ejes de simetría rotacionales.

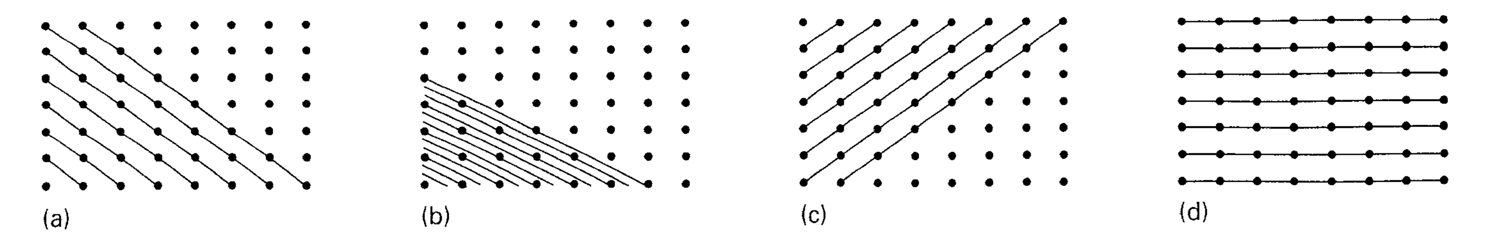


21.9 Las catorce redes de Bravais. Los puntos son puntos de red y no están necesariamente ocupados por átomos. P significa una celda unidad primitiva (para una red trigonal se utiliza R), I una celda unidad centrada en el cuerpo, F una celda unidad centrada en las caras y C (o A o B) una celda unidad con puntos de red en dos caras opuestas.

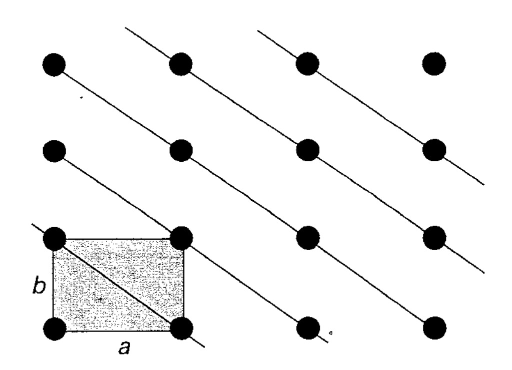
das unidad primitivas y otras mediante celdas no primitivas. Las celdas unidad primitivas (con puntos de red sólo en las esquinas) se denominan P. Una **celda unidad centrada en el cuerpo** (I) tiene también un punto de red en su centro. Una **celda unidad centrada en las caras** (F) tiene puntos de red en las esquinas y tambien en los centros de sus seis caras. Una **celda unidad centrada en la base** (A, B o C) tiene puntos de red en las esquinas y en los centros de dos caras opuestas. Para estructuras simples, suele ser conveniente elegir un átomo perteneciente al motivo estructural o el centro de una molécula como posición de un punto de red o como vértice de una celda unidad, aunque no es un requisito imprescindible.

21.2 Identificación de los planos cristalinos

El espaciado entre los puntos de red de un cristal es una característica cuantitativa importante de su estructura que se investiga mediante técnicas de difracción. Sin embargo, existen muchos conjuntos diferentes de planos (Fig. 21.10) y es necesario poder identificarlos. Dado que las redes bidimensionales son más fáciles de visualizar que las tridimensionales, inicialmente introduciremos los conceptos necesarios refiriéndonos a dos dimensiones y por analogía extenderemos las conclusiones a tres dimensiones.



21.10 Algunos de los planos que se pueden dibujar a través de los puntos de la red espacial y los correspondientes índices de Miller (*hkl*): (a) (110), (b) (230), (c) ($\bar{1}$10), (d) (010).

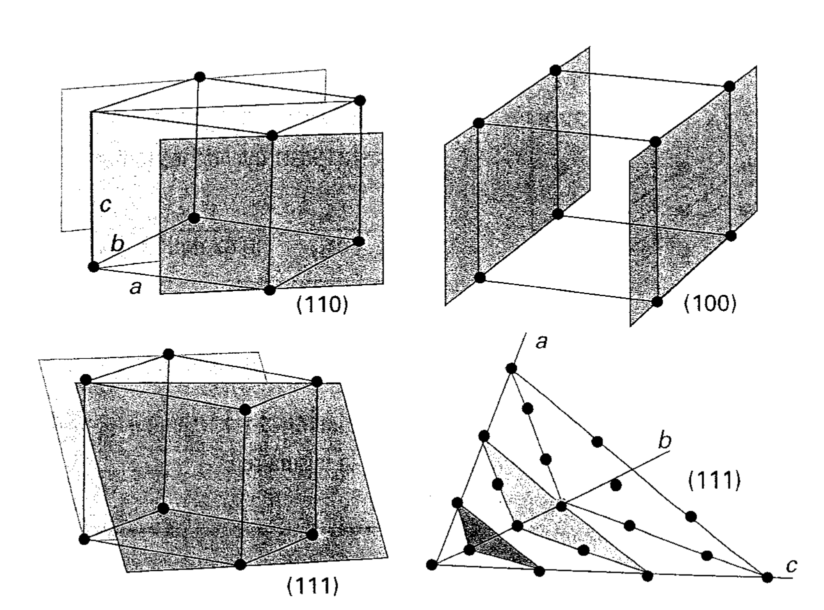


21.11 Las dimensiones de una celda unidad y su relación con los planos que pasan a través de los puntos de red.

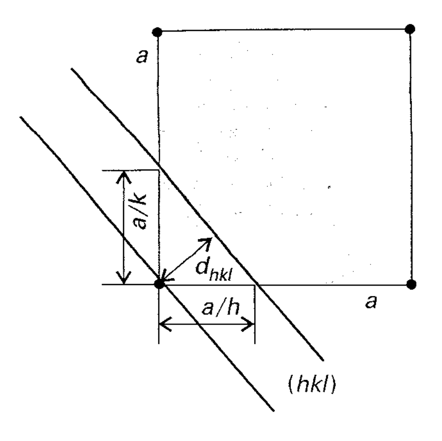
(a) Los índices de Miller

Consideremos una red rectangular bidimensional formada a partir de una celda unidad de lados *a* y *b* (como en la Fig. 21.11). Cada plano de la ilustración (excepto el plano que pasa por el origen) se puede identificar mediante las distancias de intersección con los ejes *a* y *b*. Una manera de designar cada serie de planos paralelos es indicando las distancias mínimas de intersección. Por ejemplo, los cuatro conjuntos de la Figura 21.10 se indican como ($1a$,$1b$), ($\frac{1}{2}a$, $\frac{1}{3}b$), ($-1a$, $1b$) y (∞a, $1b$). Sin embargo, si se decide expresar las distancias a lo largo de los ejes como múltiplos de las dimensiones de la celda unidad, los planos se pueden describir de forma más simple como (1, 1), ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$), (−1, 1) y (∞, 1). Si se considera que la red de la Figura 21.10 es la visión superior de una red tridimensional ortorrómbica en la que cada celda unidad tiene una longitud *c* en la dirección *z*, los cuatro conjuntos de planos interseccionan con el eje de las *z* en el infinito, de manera que los índices completos son (1, 1, ∞), ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, ∞), (−1, 1, ∞) y (∞, 1, ∞).

La presencia de fracciones y de ∞ en los índices es poco conveniente y una forma de eliminarlos es utilizar los recíprocos de los índices que, como se verá, tienen ventajas adicionales. Los **índices de Miller** (*hkl*) son los recíprocos de las distancias de intersección (una vez eliminados los denominadores de las fracciones multiplicando por el factor apropiado). Por ejemplo, los planos (1, 1, ∞) de la Figura 21.10a son los planos (110) en la notación de Miller, mientras que los planos ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, ∞) se designan como (230). Los índices negativos se indican con una tilde sobre el número: la Figura 21.10c muestra los planos ($\bar{1}$10). Por tanto, los índices de Miller para los cuatro conjuntos de planos de la Figura 21.10 son (110), (230), ($\bar{1}$10) y (010). La Figura 21.12 muestra una representación tridimensional de diferentes planos, incluyendo uno en una red de ejes no ortogonales.



21.12 Algunos planos representativos en tres dimensiones y sus índices de Miller. Nótese que un 0 indica que un plano es paralelo al eje correspondiente y que los índices también se pueden utilizar para celdas unidad con ejes no ortogonales.



21.13 Cálculo de la separación de los planos (hkl) en función de los índices de Miller para una red cuadrada.

Es útil recordar que cuanto menor es el valor absoluto de h en (hkl), más paralelo es el plano al eje a.[1] Lo mismo se cumple para k con el eje b y para l con el eje c. Cuando $h = 0$ los planos cortan el eje a en el infinito, de manera que los planos $(0kl)$ son paralelos al eje a. Del mismo modo, los planos $(h0l)$ son paralelos al eje b y los $(hk0)$ paralelos al eje c.

(b) La separación entre planos

Los índices de Miller son muy útiles para expresar la separación entre planos. La separación entre los planos $(hk0)$ de la red cuadrada de la Figura 21.13 viene dada por

$$\frac{1}{d_{hk0}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} \quad \text{o} \quad d_{hk0} = \frac{a}{(h^2 + k^2)^{1/2}} \tag{1}$$

Extendiéndola a las tres dimensiones, la separación entre los planos (hkl) de una red cúbica vendrá dada por

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad \text{o} \quad d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \tag{2}$$

La generalización de esta expresión es la correspondiente a una red ortorrómbica general:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{3}$$

Ejemplo 21.1 Utilización de los índices de Miller

Calcular la separación entre (a) los planos (123) y (b) los planos (246) de una celda ortorrómbica con $a = 0.82$ nm, $b = 0.94$ nm y $c = 0.75$ nm.

Método Para la primera parte, simplemente se debe sustituir la información en la Ec. 3. Para la segunda parte, en lugar de repetir los cálculos, obsérvese que si los tres índices de Miller están multiplicados por n, su separación se reduce en el mismo factor (Fig. 21.14):

$$\frac{1}{d_{nh,\,nk,\,nl}^2} = \frac{(nh)^2}{a^2} + \frac{(nk)^2}{b^2} + \frac{(nl)^2}{c^2} = n^2\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right) = \frac{n^2}{d_{hkl}^2}$$

lo que implica que

$$d_{nh,\,nk,\,nl} = \frac{d_{hkl}}{n}$$

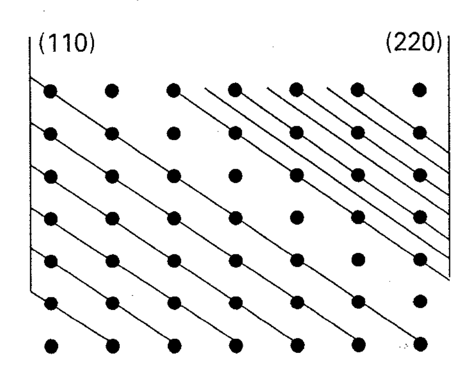
Respuesta Sustituyendo los índices en la Ec. 3 se obtiene

$$\frac{1}{d_{123}^2} = \frac{1^2}{(0.82\text{ nm})^2} + \frac{2^2}{(0.94\text{ nm})^2} + \frac{3^2}{(0.75\text{ nm})^2} = 22\text{ nm}^{-2}$$

Por tanto, $d_{123} = 0.21$ nm y de forma inmediata se deduce que d_{246} es la mitad de este valor, es decir, 0.11 nm.

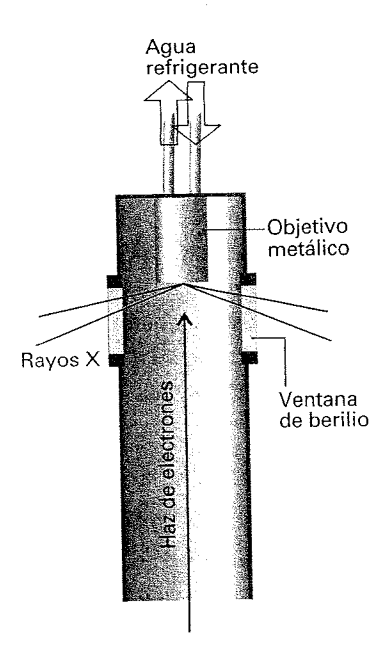
Autoevaluación 21.1 Calcular la separación entre (a) los planos (133) y (b) los planos (399) de la misma red.

[0.19 nm, 0.063 nm]



21.14 La separación entre los planos (220) es la mitad de la que hay entre los planos (110). En general, la separación de los planos (nh, nk, nl) es n veces más pequeña que la existente entre los planos (hkl).

1 Los planos $(h00)$ son una excepción.



21.15 Los rayos X se generan dirigiendo un haz de electrones sobre un objetivo metálico frío. El berilio es transparente a los rayos X (debido al pequeño número de electrones en cada átomo) y se utiliza para las ventanas.

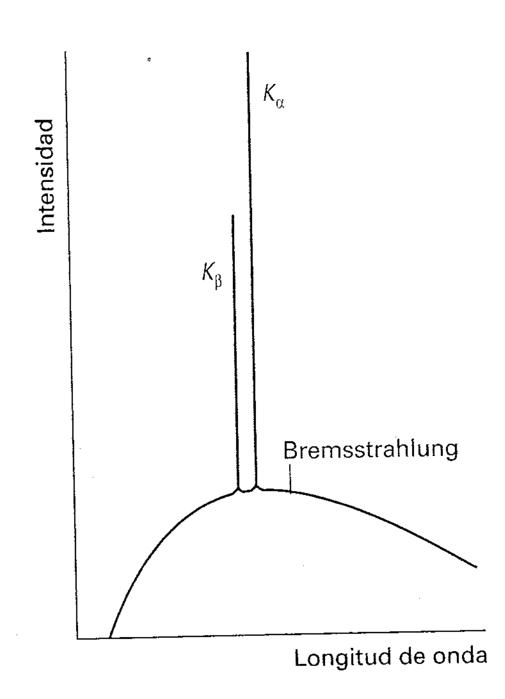
Difracción de rayos X

Los rayos X, que son radiación electromagnética con una longitud de onda del orden de 10^{-10} m, se generan normalmente bombardeando un metal con electrones de energía elevada (Fig. 21.15). Cuando los electrones penetran en el metal se desaceleran y emiten radiación en un intervalo continuo de longitudes de onda, denominado **Bremsstrahlung.**[2] Superpuestos a este continuo aparecen unos cuantos picos agudos de alta intensidad (Fig. 21.16). Estos picos tienen su origen en la colisión entre los electrones que inciden y los situados en las capas internas de los átomos. Una colisión expulsa un electrón de una capa interna y la vacante es ocupada por otro electrón de mayor energía, que emite su exceso de energía como un fotón de rayos X (Fig. 21.17). Si el electrón cae en una capa *K* (esto es, una capa con $n = 1$) los rayos X se denominan radiación *K* e igualmente para las transiciones a las capas *L* ($n = 2$) y *M* ($n = 3$). De forma abreviada, las distintas líneas se conocen como K_α, K_β y así sucesivamente.

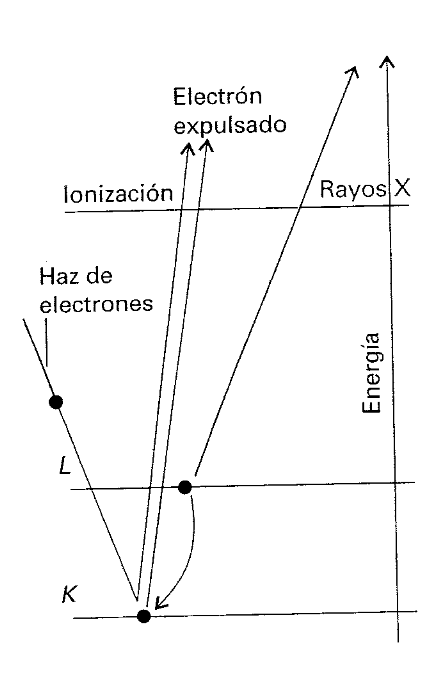
21.3 Ley de Bragg

Los rayos X fueron descubiertos por Wilhelm Röntgen en 1895 y diecisiete años más tarde Max von Laue sugirió que podían ser difractados al pasar a través de un cristal, ya que se había dado cuenta de que sus longitudes de onda eran similares a las separaciones entre planos reticulares. La sugerencia de von Laue fue confirmada casi inmediatamente por Walter Friedrich y Paul Knipping, iniciando el desarrollo de una técnica con extraordinarias prestaciones.

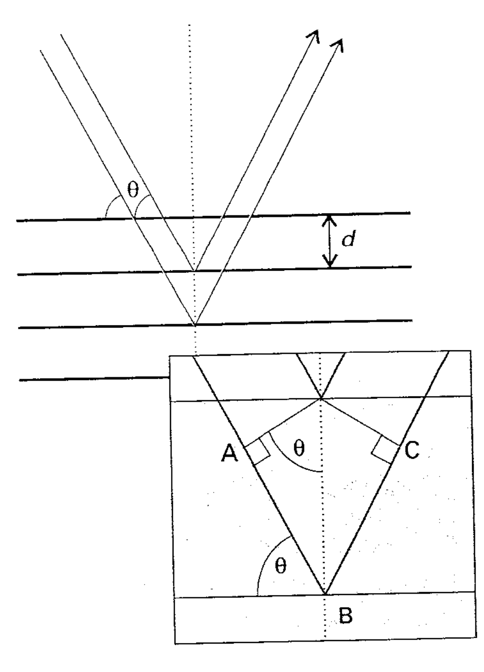
Una primera aproximación para el análisis de los resultados de difracción generados por los cristales era considerar el plano reticular como un espejo y modelar el cristal como un conjunto de planos reticulares reflectantes fijos separados una distancia *d* (Fig. 21.18). Me-



21.16 La emisión de rayos X por parte de un metal consiste en una banda ancha, el Bremstrahlung de fondo y sin estructura, con transiciones agudas superpuestas. Una *K* indica que la radiación proviene de una transición en la que un electrón ocupa una vacante en la capa *K* del átomo.



21.17 Proceso que contribuye a la generación de los rayos X. Un electrón del haz choca con un electrón (de la capa *K*) y lo expulsa. Otro electrón (en la ilustración de la capa *L*) ocupa la vacante y emite su exceso de energía como un fotón de rayos X.



21.18 La deducción convencional de la ley de Bragg considera que cada plano de la red refleja la radiación incidente. Los recorridos difieren en AB + BC, dependiendo del ángulo de difracción, θ. Se da la interferencia constructiva (una "reflexión") cuando AB + BC es un número entero de longitudes de onda.

2 En alemán, *Bremse* significa desaceleración y *Strahlung* rayo.

diante este modelo resulta fácil calcular el ángulo entre el cristal y el haz de rayos X necesario para que se produzca una interferencia constructiva. El modelo también ha servido para definir la **reflexión** como el haz intenso que proviene de una interferencia constructiva.

La diferencia de recorrido de los dos rayos de la Figura 21.18 es

$$AB + BC = 2d \operatorname{sen} \theta$$

siendo θ el **ángulo de difracción**. Para muchos ángulos de difracción la diferencia de recorridos no es un número entero de longitudes de onda y las ondas interfieren esencialmente de forma destructiva. Sin embargo, cuando la diferencia de recorridos es un número entero de longitudes de onda ($AB + BC = n\lambda$) las ondas reflejadas están en fase e interfieren constructivamente. Se deduce entonces que se observará una reflexión brillante cuando el ángulo de difracción cumpla la **ley de Bragg**:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \qquad (4)$$

Las reflexiones con $n = 2, 3, \ldots$ se denominan de segundo orden, de tercer orden y así sucesivamente; corresponden a diferencias de camino de 2, 3, . . . longitudes de onda. En los trabajos modernos es normal introducir la n en la d, escribir la ley de Bragg como

$$\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \qquad (5)$$

y considerar que las reflexiones de orden n provienen de los planos (nh, nk, nl) (ver Ejemplo 21.1).

La principal utilización de la ley de Bragg es la determinación del espaciado entre los planos de una red ya que, una vez conocido el ángulo θ correspondiente a una reflexión, la d se puede calcular muy fácilmente.

Ejemplo 21.2 Utilización de la ley de Bragg

Con los rayos X CuK_α, de longitud de onda 154 pm, se observa una reflexión de los planos (111) de un cristal cúbico a un ángulo de difracción de 11.2° ¿Cuál es la longitud del lado de la celda unidad?

Método La separación entre planos se puede determinar mediante la ley de Bragg. Dado que el cristal es cúbico, la separación se puede relacionar con la longitud del lado de la celda unidad, a, mediante la Ec. 2, que podemos resolver para obtener a.

Respuesta Según la Ec. 5, los planos (111) responsables de la difracción están separados una distancia

$$d_{111} = \frac{\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta}$$

La separación de los planos (111) de una red cúbica de lado a viene dada por la Ec. 2:

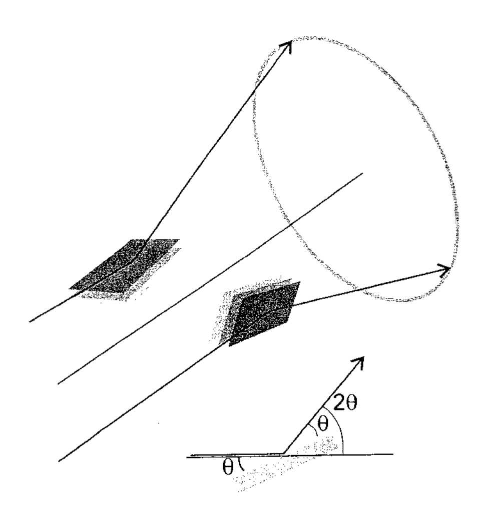
$$d_{111} = \frac{a}{3^{1/2}}$$

Por tanto,

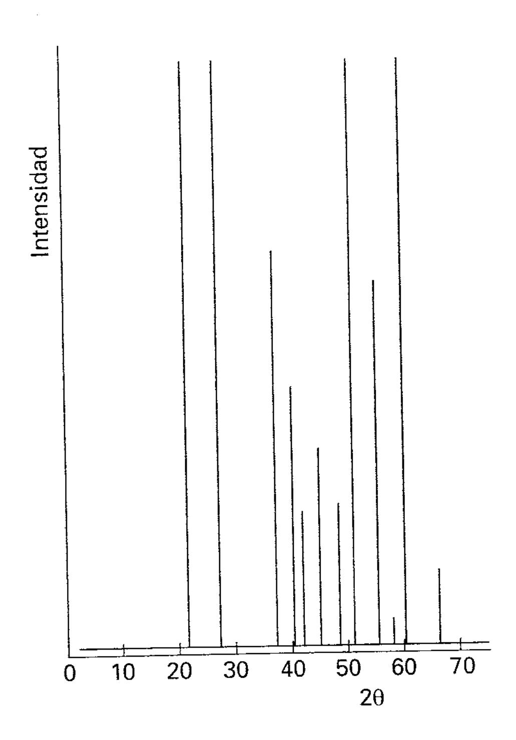
$$a = \frac{3^{1/2}\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta} = \frac{3^{1/2} \times (154 \text{ pm})}{2 \operatorname{sen} 11.2^\circ} = 687 \text{ pm}$$

Autoevaluación 21.2 Calcular el ángulo para el que se observará la reflexión de los planos (123) del mismo cristal.

[24.8°]



21.19 El mismo conjunto de planos en dos microcristales con diferente orientación alrededor de la dirección del haz incidente genera rayos difractados que se sitúan en un cono. El patrón de difracción de polvo completo está formado por los conos correspondientes a las reflexiones de todos los conjuntos de planos (hkl) que satisfacen la ley de Bragg. (Una reflexión a un ángulo de difracción θ genera una reflexión a un ángulo 2θ respecto la dirección del haz incidente; ver ampliación.)



21.20 En el método de Debye-Scherrer un haz de rayos X monocromático es difractado por una muestra en polvo. Los cristales generan conos de intensidad que se detectan electrónicamente para dar un patrón como el que aquí se muestra.

21.4 El método de polvo

El método original de von Laue consistía en irradiar un monocristal mediante un haz de rayos X formado por una banda amplia de longitudes de onda y registrar fotográficamente el patrón de difracción. La idea básica de su planteamiento era que el cristal podía no estar orientado adecuadamente para actuar como una red de difracción para una sola longitud de onda aunque, cualquiera que fuera su orientación, la ley de Bragg se cumpliría para al menos una longitud de onda si se utilizaba un espectro amplio. En la actualidad se ha vuelto a considerar este enfoque ya que la radiación del sincrotón cubre un amplio intervalo de longitudes de onda de rayos X (Sección 16.1a).

(a) El método de Debye-Scherrer

Peter Debye y Paul Scherrer, e independientemente Albert Hull, desarrollaron una técnica alternativa a la de von Laue utilizando una radiación monocromática y una muestra en forma de polvo. En una muestra de este tipo algunos de los cristales estarán orientados de tal manera que satisfagan la ley de Bragg para un conjunto de planos (hkl). Por ejemplo, algunos de los cristales estarán orientados de manera que los planos (111), con un espaciado d_{111}, produzcan intensidad de difracción a un ángulo de difracción θ (Fig. 21.19). Los cristales con este ángulo de difracción pueden estar situados en un ángulo arbitrario alrededor del haz incidente, de manera que los haces difractados estarán situados en un cono alrededor del haz incidente de semiángulo 2θ. Otros cristales estarán orientados con otros planos cumpliendo la ley de Bragg y generarán un cono de intensidad difractada con otro semiángulo distinto. En principio, cada conjunto de planos (hkl) genera un cono de difracción, ya que algunos de los cristales orientados al azar tendrán el ángulo correcto para difractar el haz incidente. En los difractómetros de polvo modernos las intensidades de las reflexiones se registran electrónicamente a medida que el detector gira alrededor de la muestra en un plano que contiene el haz incidente (Fig. 21.20).

Las técnicas de difracción de polvo se utilizan para identificar una muestra de una sustancia sólida comparando la posición e intensidad de sus líneas de difracción con una gran base de datos (*The powder diffraction file*, mantenida por el Centro Internacional de Datos de Difracción, ICDD, y que contiene información de unas 50 000 fases cristalinas). Los datos de difracción de polvo también se utilizan para construir diagramas de fases, ya que diferentes fases sólidas conducen a distintos patrones de difracción, y para determinar las cantidades relativas de cada fase presentes en una mezcla. La técnica también es útil para la determinación inicial de las dimensiones y simetrías de las celdas unidad, tal como se explica en las siguientes secciones.

(b) Índices de las reflexiones

La ley de Bragg se utiliza para relacionar el ángulo θ de una reflexión con la separación entre planos reticulares. Si se conocen los valores de h, k y l de los planos responsables de la reflexión, se pueden deducir las dimensiones de la celda unidad. El punto crucial de la técnica es, pues, **establecer los índices** de la reflexión, o sea, adscribirle los valores de hkl.

Algunos tipos de celdas unidad proporcionan unos patrones de líneas características y fácilmente reconocibles. Por ejemplo, para una celda cúbica de dimensión a el espaciado viene dado por la Ec. 2, de manera que los ángulos a los que los planos (hkl) proporcionarán reflexión serán

$$\text{sen}\,\theta = (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}\,\frac{\lambda}{2a} \tag{6}$$

Las reflexiones se pueden predecir sustituyendo los valores de h, k y l:

(hkl)	(100)	(110)	(111)	(200)	(210)	(211)	(220)	(300)	(221)	(310)	...
$h^2 + k^2 + l^2$	1	2	3	4	5	6	8	9	9	10	...

Obsérvese que 7 (y 15, . . .) no aparece porque la suma de los cuadrados de tres números enteros no puede dar 7 (ni 15, . . .). Por tanto, el patrón tiene ausencias características de la red cúbica P.

Ejemplo 21.3 Identificación de la celda unidad

Una fotografía de difracción de polvo del elemento polonio proporcionó líneas a los siguientes valores de 2θ (en grados) al utilizar rayos X de Mo de 71.0 pm: 12.1, 17.1, 21.0, 24.3, 27.2, 29.9, 34.7, 36.9, 38.9, 40.9, 42.8. Identificar la celda unidad y calcular sus dimensiones.

Método A partir de la Ec. 6 se puede escribir:

$$\text{sen}^2\,\theta = A\,(h^2 + k^2 + l^2) \qquad A = \left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2$$

Es necesario identificar el factor común A y después calcular $h^2 + k^2 + l^2$.

Respuesta Se construye la siguiente tabla:

$2\theta/°$	12.1	17.1	21.0	24.3	27.2	29.9	34.7	36.9	38.9	40.9	42.8
$\theta/°$	6.05	8.55	10.5	12.2	13.6	15.0	17.4	18.5	19.5	20.5	21.4
$100\,\text{sen}^2\,\theta$	1.11	2.21	3.32	4.47	5.53	6.70	8.94	10.1	11.1	12.3	13.3

El divisor común es 1.11/100. Por consiguiente, dividiendo por este factor para identificar $h^2 + k^2 + l^2$,

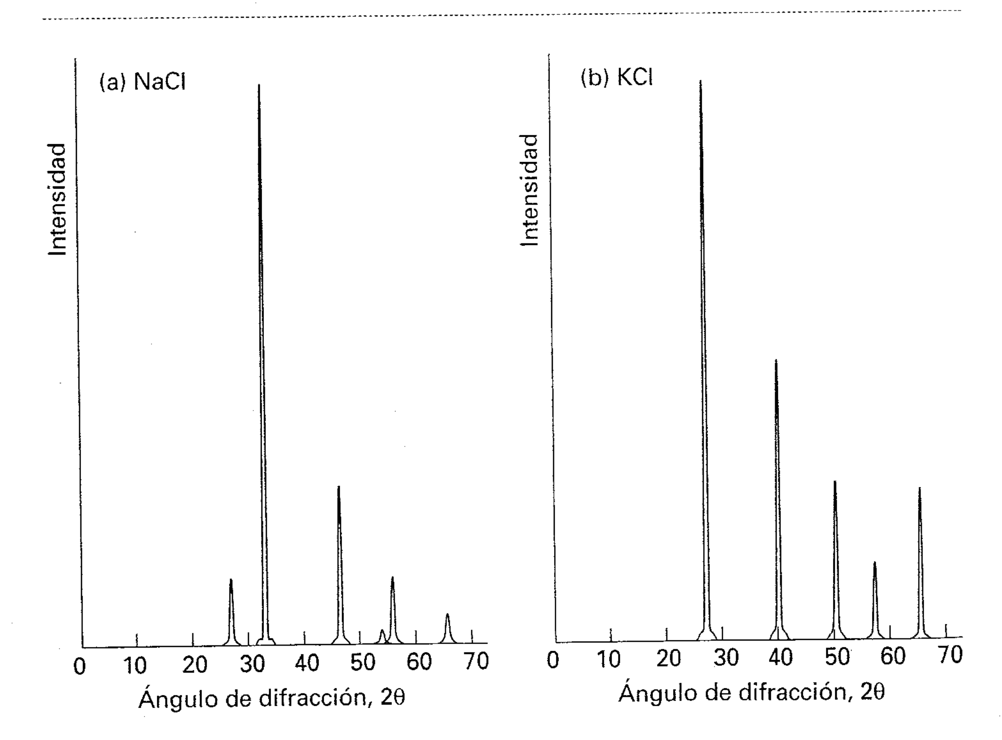
$h^2 + k^2 + l^2$	1	2	3	4	5	6	8	9	10	11	12

los índices correspondientes son:

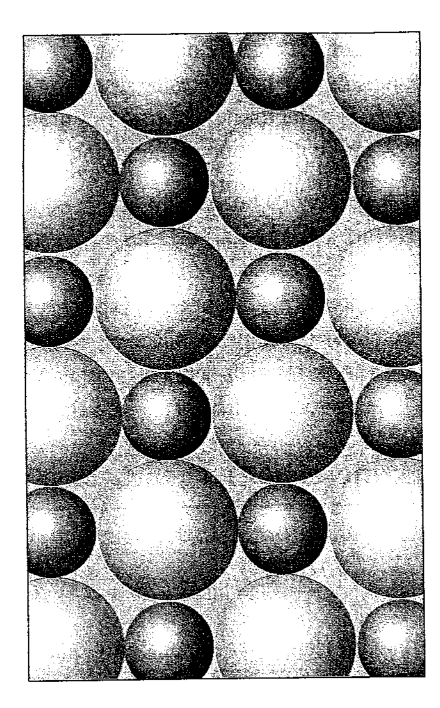
(100) (110) (111) (200) (210) (211) (220) (300) (310) (311) (222)

Obsérvese que en esta lista los índices (120) y (012) son equivalentes a (210) y que no aparece $h^2 + k^2 + l^2 = 7$, indicativo de una celda primitiva cúbica (cúbica P). A partir de $(\lambda/2a)^2 = 0.0111$, se obtiene $a = 337$ pm.

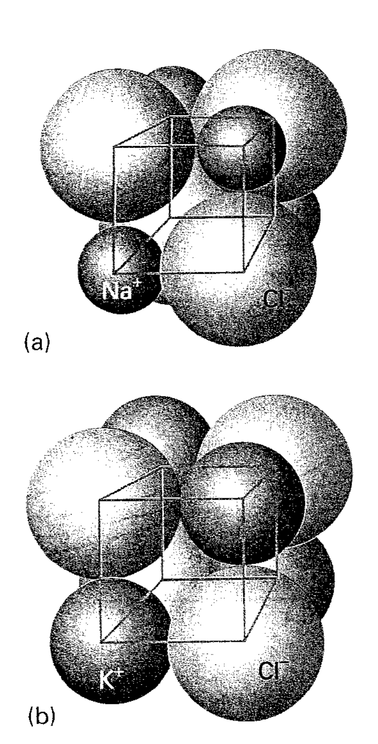
Comentario Posteriormente veremos que se puede obtener información adicional a partir de las intensidades de las líneas.



21.21 Fotografías de rayos X de polvo de (a) NaCl, (b) KCl y los índices de las reflexiones. El menor número de líneas en (b) es una consecuencia de la similitud de los factores de dispersión de K^+ y del Cl^-, tal como se discute posteriormente en el capítulo.



21.22 Un fragmento de la estructura del NaCl y del KCl que muestra un plano de iones. Cada catión (esferas pequeñas) tiene aniones (esferas grandes) como vecinos más próximos. (Ver Fig. 21.40 para la estructura tridimensional.)



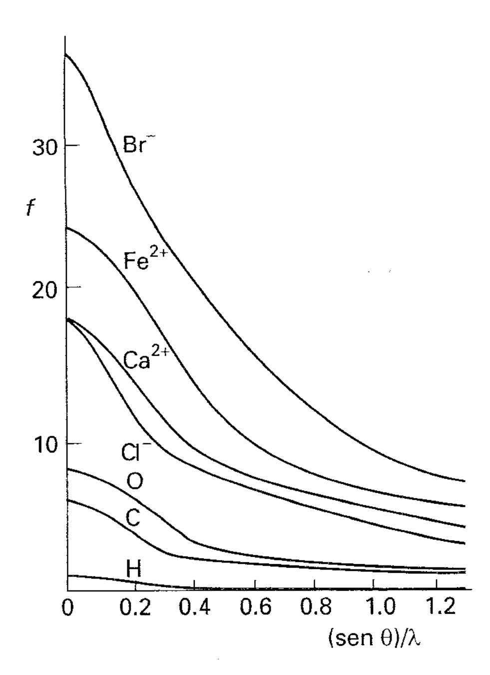
21.23 (a) Un octavo de la celda unidad del NaCl; los iones Na^+ y Cl^- tienen diferente número de electrones y, por tanto, diferentes factores de dispersión. (b) Un octavo de la celda unidad del KCl; los iones K^+ y Cl^- tienen el mismo número de electrones y, por tanto, factores de dispersión similares. El patrón de difracción en este caso es el de una red cúbica primitiva.

Autoevaluación 21.3 En la misma cámara, otro cristal cúbico proporcionó reflexiones a los siguientes valores de 2θ (en grados): 10.4, 14.8, 18.2, 21.0, 23.6, 25.8, 27.7. Identificar la celda unidad y calcular sus dimensiones. La Figura 21.26 puede servir de ayuda.

[Cúbica I; 550 pm]

(c) Ausencias sistemáticas

Los patrones de difracción de rayos X en polvo para el NaCl y KCl son muy distintos mientras que sus estructuras son muy similares (Fig. 21.21). Ambos cristales consisten en dos redes cúbicas centradas en la cara interpenetradas, una de iones Na^+ o K^+ y otra de iones Cl^- (Fig. 21.22). La explicación de la diferencia se encuentra en el poder dispersante de los iones y en la interferencia entre las ondas dispersadas por cationes y aniones. Así, algunas reflexiones procedentes de los iones Na^+ están en fase con reflexiones de los Cl^-, de manera que una exalta a la otra generando un máximo más intenso. Para otras orientaciones, los dos conjuntos de reflexiones pueden estar fuera de fase y tenderán a anularse pero, como el poder de dispersión de los dos iones es distinto, no se anulan completamente. Sin embargo, para el KCl el poder de dispersión del K^+ y del Cl^-, que tienen el mismo número de electrones, es muy similar y se anulan completamente. Por tanto, los dos iones en el KCl responen de una forma muy similar (Fig. 21.23) y, en lugar de generar un patrón de difracción de una fase cúbica centrada en las caras, generan el patrón típico correspondiente a una red con una celda cúbica primitiva.



21.24 Variación del factor de dispersión de átomos con el número atómico y el ángulo. El factor de dispersión en la dirección frontal (a $\theta = 0$ y por tanto a (sen $\theta)/\lambda = 0$) es igual al número de electrones presentes en la especie.

La forma general del patrón de difracción de un cristal formado por átomos e iones con diferentes poderes de dispersión se puede predecir considerando un cristal formado por átomos A y B con poderes de dispersión cuantificados mediante los **factores de dispersión**, f_A y f_B. Si el factor de dispersión es grande, los átomos dispersan los rayos X intensamente. El factor de dispersión de un átomo está relacionado con su distribución de densidad electrónica, $\rho(r)$ mediante

$$f = 4\pi \int_0^\infty \rho(r)\,\frac{\text{sen}\,kr}{kr}\,r^2\,\mathrm{d}r \qquad k = \frac{4\pi}{\lambda}\,\text{sen}\,\theta \tag{7}$$

El valor de f es mayor en la dispersión frontal y menor para direcciones alejadas de la frontal (Fig. 21.24). El análisis detallado de las intensidades de reflexión debe tener en cuenta este factor, tanto en estudios con monocristales como con polvo. En la *Justificación 21.1* veremos que para una dispersión frontal (cuando $\theta = 0$) f es igual a número total de electrones del átomo.

Justificación 21.1

Cuando $\theta \to 0$, $k \to 0$. Dado que sen $x = x - \frac{1}{6}x^3 + \ldots$,

$$\lim_{x\to 0} \frac{\text{sen}\,x}{x} = \lim_{x\to 0} \frac{x - \frac{1}{6}x^3 + \cdots}{x} = \lim_{x\to 0}\,(1 - \tfrac{1}{6}x^2 + \cdots) = 1$$

El factor (sen $kr)/kr$ es por tanto igual a 1 para la dispersión frontal. Se deduce que para esta dispersión

$$f = 4\pi = \int_0^\infty \rho(r)\,r^2\,\mathrm{d}r$$

La integral sobre la densidad electrónica ρ (el número de electrones en una región infinitesimal dividido por el volumen de la región) multiplicada por el volumen del elemento $4\pi r^2\,\mathrm{d}r$, es el número total de electrones en el átomo, N_e. Por tanto, en la dispersión frontal $f = N_e$. Por ejemplo, los factores de dispersión del Na^+, K^+ y Cl^- son 8, 18 y 18, respectivamente.

El factor de dispersión es menor en la dirección no frontal porque (sen $kr)/kr < 1$ para $\theta > 0$ y la integral es inferior al valor calculado anteriormente.

Calcularemos ahora el patrón de difracción esperable cuando en la celda unidad hay dos clases de átomos. Empezaremos mostrando en la *Justificación 21.2* que si en la celda unidad hay un átomo A en el origen y un átomo B en la posición (xa, yb, zc) con x, y y z comprendidos entre 0 y 1, la diferencia de fase entre las reflexiones hkl de A y de B viene dada por

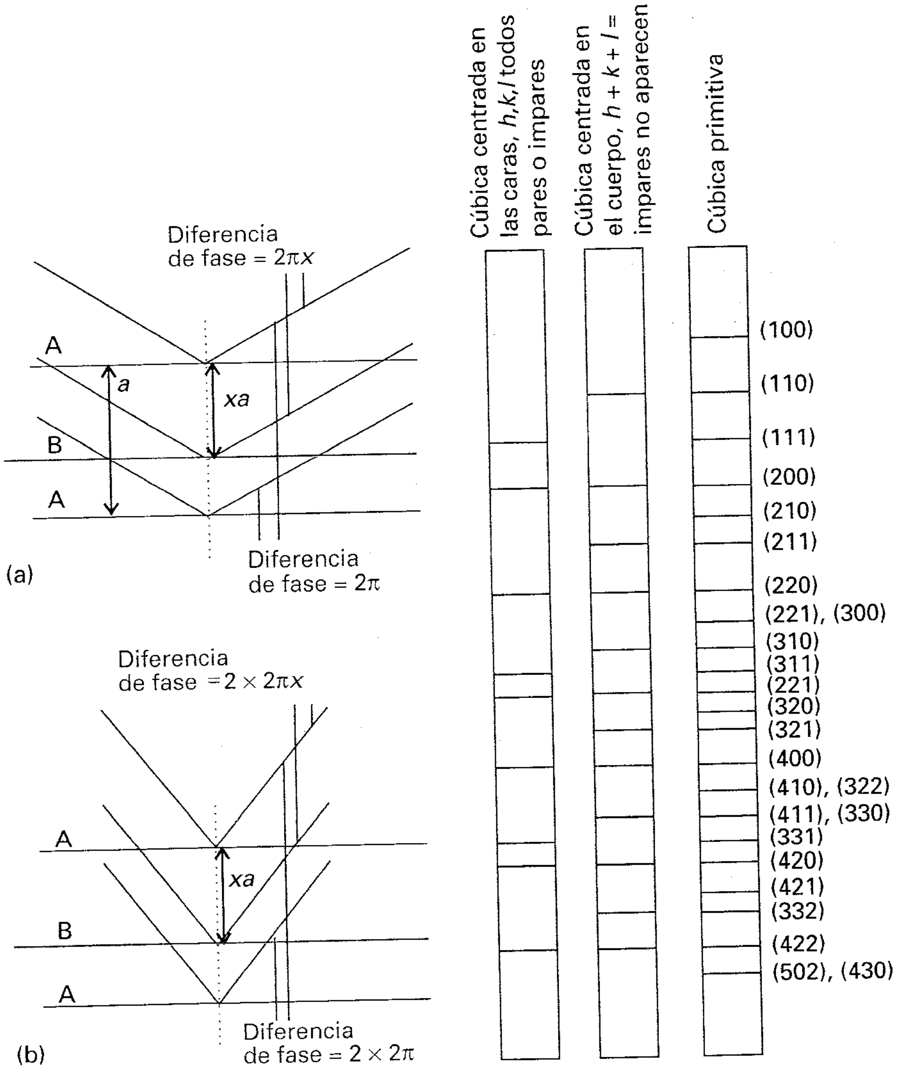
$$\phi_{hkl} = 2\pi(hx + ky + lz) \tag{8}$$

Justificación 21.2

Consideremos un cristal como el que se muestra esquemáticamente en la Figura 21.25. Las reflexiones corresponden a dos ondas de dos planos adyacentes de A, siendo la diferencia de fase entre las ondas de 2π. Si existe un átomo de B en una fracción x de la distancia entre los dos planos de A, originará una onda con una diferencia de fase de $2\pi x$ respecto a la reflexión de A. Para visualizar mejor esta aseveración, obsérvese que si $x = 0$, no hay diferencia de fase; si $x = \frac{1}{2}$ la diferencia de fase es π; si $x = 1$ el átomo B se halla donde está el átomo de A inferior y la diferencia es 2π. Consideremos ahora una reflexión (200). La diferencia entre las ondas de las dos capas de A es de $2 \times 2\pi$ y si B estuviera situado en $x = 0.5$ originaría una onda con una diferencia de fase de 2π respecto a la de la capa superior de A. Así, para una posición intermedia x cualquiera, la diferencia de

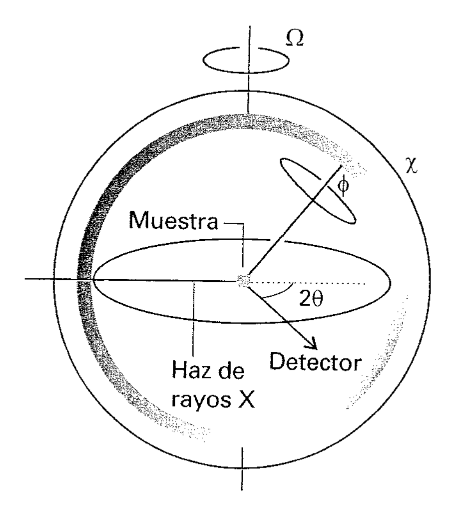
fase para la reflexión (200) es $2 \times 2\pi x$. Por tanto, para una reflexión general (h00) la diferencia de fase es $h \times 2\pi x$. En tres dimensiones el resultado se generaliza a la Ec. 8.

Las reflexiones de A y B interfieren destructivamente cuando la diferencia de fase es π y la intensidad total es nula si los átomos tienen el mismo factor de dispersión. Por ejemplo, si las celdas unidad son cúbicas I con un átomo de B en $x = y = z = \frac{1}{2}$, la diferencia de fase entre A y B es $(h + k + l)\pi$. Por tanto, todas las reflexiones con valores impares de $h + k + l$ se anulan porque las ondas están desplazadas en π. Así, el patrón de difracción de una red cúbica I se puede construir a partir del de una red cúbica P (una red cúbica sin puntos en el centro de sus celdas unidad) eliminando todas las reflexiones con valores de $h + k + l$ impares. La detección de estas **ausencias sistemáticas** en un espectro de polvo indica inmediatamente una red cúbica I (Fig. 21.26).



21.25 Difracción de un cristal que contiene dos clases de átomos. (a) Para la reflexión (100) de los planos de A hay una diferencia de fase de 2π entre ondas reflejadas por planos vecinos, pero (b) para la reflexión (200) la diferencia de fase es 4π. La reflexión para un plano de B a una distancia fraccionaria xa de un plano de A tiene una fase que es x veces estas diferencias de fase.

21.26 El patrón de difracción de polvo y las ausencias sistemáticas de tres versiones de una celda cúbica. La comparación del patrón obtenido con otros similares a éstos permite la identificación de la celda unidad. La posición de las líneas proporciona las dimensiones de la celda.



21.27 Un difractómetro de cuatro círculos. La elección de las orientaciones (ϕ, χ, θ y Ω) de los componentes se controla mediante un ordenador y se registran todas las reflexiones (hkl) y su intensidad.

Si la amplitud de las ondas dispersadas por A medida en el detector es f_A, la de las ondas dispersadas por B es $f_B e^{i\phi_{hkl}}$ siendo ϕ_{hkl} la diferencia de fase dada por la Ec. 8. La amplitud total en el detector será

$$F_{hkl} = f_A + f_B e^{i\phi_{hkl}} \tag{9}$$

Dado que la intensidad es proporcional al cuadrado del módulo de la amplitud de la onda, la intensidad, I_{hkl}, en el detector es

$$I_{hkl} \propto F^*_{hkl} F_{hkl} = \{f_A + f_B e^{-i\phi_{hkl}}\}\{f_A + f_B e^{i\phi_{hkl}}\} \tag{10}$$

Esta expresión se convierte en

$$I_{hkl} \propto f_A^2 + f_B^2 + f_A f_B \left(e^{i\phi_{hkl}} + e^{-i\phi_{hkl}}\right) = f_A^2 + f_B^2 + 2f_A f_B \cos \phi_{hkl} \tag{11}$$

El término en coseno se suma o se resta a $f_A^2 + f_B^2$ dependiendo del valor de ϕ_{hkl}, que a su vez depende de h, k y l y de x, y y z (a través de la Ec. 8). Así, aparece una diferencia en las intensidades de las líneas con distinto hkl, que es exactamente lo que se observa para el NaCl (Fig. 21.21a).

21.5 Difracción de rayos X de monocristales

El método desarrollado por los Bragg (William y su hijo Lawrence, que juntos ganaron un premio Nobel) es el fundamento de prácticamente todos los trabajos de la cristalografía de rayos X moderna. Ellos utilizaron una fuente monocromática de rayos X y un monocristal que hacían rotar hasta que observaban reflexión. En un cristal existen muchos planos distintos y, por tanto, muchos ángulos en los que se produce reflexión. El conjunto completo de datos está formado por la lista de todos los ángulos a los que se observa reflexión y sus intensidades.

(a) La técnica

El patrón de difracción generado por un monocristal se mide utilizando un **difractómetro de cuatro círculos** (Fig. 21.27). El ordenador conectado al difractómetro determina las dimensiones de la celda unidad y las posiciones angulares del difractómetro de cuatro círculos necesarias para observar cualquier reflexión (hkl). El ordenador controla los ángulos y va moviendo el cristal y el detector a cada ángulo. En cada posición se mide la intensidad y se resta la intensidad de fondo haciendo medidas a ángulos ligeramente distintos. Actualmente existen técnicas por ordenador que determinan automáticamente los índices y la forma, la simetría y las dimensiones de la celda unidad. Además, existen técnicas que permiten recoger gran cantidad de datos simultáneamente, incluyendo detectores de área y placas de imagen, que miden simultáneamente la difracción de toda la superficie.

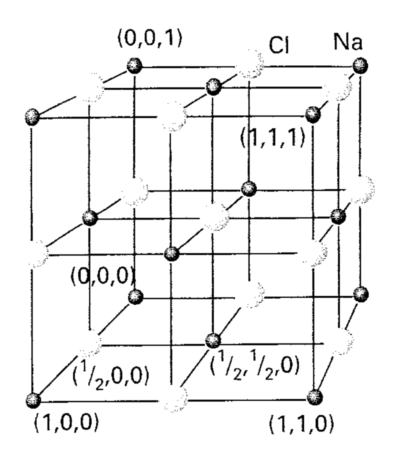
(b) Factores estructurales

El problema que abordamos ahora es cómo interpretar los datos obtenidos mediante un difractómetro en base a la estructura del cristal. Para ello, debemos volver a la ley de Bragg.

Supongamos que la celda unidad contiene diferentes átomos con factores de dispersión f_j y coordenadas ($x_j a$, $y_j b$, $z_j c$). La amplitud total de una onda difractada por los planos (hkl) es una generalización de la expresión $F_{hkl} = f_A + f_B e^{i\phi_{hkl}}$ obtenida anteriormente:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{i\phi_{hkl}(j)} \qquad \phi_{hkl}(j) = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \tag{12}$$

La suma se extiende a todos los átomos de la celda unidad. La magnitud F_{hkl} se denomina **factor de estructura** y la intensidad de cada reflexión (hkl) es proporcional a $|F_{hkl}|^2$.



21.28 Situación de los átomos para el cálculo del factor de estructura del Ejemplo 21.4. Las esferas oscuras son Na^+ y las claras Cl^-.

Ejemplo 21.4 Cálculo de un factor de estructura

Calcular los factores de estructura para la celda unidad de la Figura 21.28.

Método El factor de estructura viene dado por la Ec. 12. Para calcular este factor considerar los iones en las posiciones indicadas en la Figura 21.28. Indicar con f^+ el factor de dispersión del Na^+ y con f^- el del Cl^-. Observar que los iones en el cuerpo de la celda contribuyen a la dispersión con una intensidad f. Sin embargo, los iones de las caras son compartidos por dos celdas (utilizar $\frac{1}{2}f$), los de las aristas por cuatro celdas (utilizar $\frac{1}{4}f$) y los de los vértices por ocho (utilizar $\frac{1}{8}f$). Dos relaciones útiles son:

$$e^{i\pi} = -1 \qquad \cos\phi = \tfrac{1}{2}(e^{i\phi} + e^{-i\phi})$$

Respuesta A partir de la Ec. 12 y sumando sobre las coordenadas de los 27 átomos de la ilustración:

$$F_{hkl} = f^+\left(\tfrac{1}{8} + \tfrac{1}{8}e^{2\pi il} + \cdots + \tfrac{1}{2}e^{2\pi i(\frac{1}{2}h+\frac{1}{2}k+l)}\right)$$
$$+ f^-\left(e^{2\pi i(\frac{1}{2}h+\frac{1}{2}k+\frac{1}{2}l)} + \tfrac{1}{4}e^{2\pi i(\frac{1}{2}h)} + \cdots + \tfrac{1}{4}e^{2\pi i(\frac{1}{2}h+l)}\right)$$

Para simplificar esta expresión de 27 términos utilizamos:

$$e^{2\pi ih} = e^{2\pi ik} = e^{2\pi il} = 1$$

Dado que h, k y l son todos enteros,

$$F_{hkl} = f^+\{1 + \cos(h+k)\pi + \cos(h+l)\pi + \cos(k+l)\pi\}$$
$$+ f^-\{(-1)^{h+k+l} + \cos k\pi + \cos l\pi + \cos h\pi\}$$

Ya que $\cos h\pi = (-1)^h$,

$$F_{hkl} = f^+\{1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{h+l} + (-1)^{l+k}\}$$
$$+ f^-\{(-1)^{h+k+l} + (-1)^h + (-1)^k + (-1)^l\}$$

Ahora observar que:

si h, k y l son todos pares, $F_{hkl} = f^+\{1+1+1+1\} + f^-\{1+1+1+1\} = 4(f^+ + f^-)$

si h, k y l son todos impares, $F_{hkl} = 4(f^+ - f^-)$

si un índice es impar y dos son pares o viceversa, $F_{hkl} = 0$

Comentario Si hkl son todos impares las reflexiones son menos intensas que si todos son pares.

Autoevaluación 21.4 Deducir la regla para las ausencias sistemáticas de una red cúbica I.

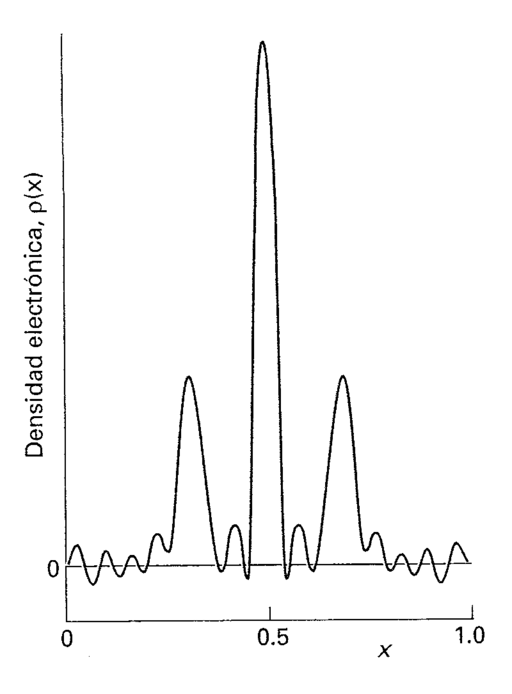
[Para $h + k + l$ impar, $F_{hkl} = 0$]

(c) La densidad electrónica

Si conociéramos todos los factores de estructura F_{hkl} podríamos calcular la distribución de densidad electrónica $\rho(r)$ en la celda unidad mediante la expresión

$$\rho(r) = \frac{1}{V}\sum_{hkl} F_{hkl}e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \qquad (13)$$

donde V es el volumen de la celda unidad. La Ec. 13 se denomina **síntesis de Fourier** de la densidad electrónica.



21.29 Representación de la densidad electrónica calculada en el Ejemplo 21.5.

Ejemplo 21.5 Cálculo de una densidad electrónica mediante síntesis de Fourier

Considerar los planos (h00) de un cristal que se extiende indefinidamente en la dirección x. En un análisis por rayos X se obtuvieron los siguientes factores de estructura:

h:	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
F_h:	16	−10	2	−1	7	−10	8	−3	2	−3
h:	10	11	12	13	14	15				
F_h:	6	−5	3	−2	2	−3				

(y $F_{-h} = F_h$). Representar la densidad electrónica de la celda unidad a lo largo del eje de las x.

Método Dado que $F_{-h} = F_h$, a partir de la Ec. 13 se deduce

$$V\rho(x) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} F_h e^{-2\pi i h x} = F_0 + \sum_{h=1}^{\infty} (F_h e^{-2\pi i h x} + F_{-h} e^{2\pi i h x})$$
$$= F_0 + \sum_{h=1}^{\infty} F_h (e^{-2\pi i h x} + e^{2\pi i h x}) = F_0 + 2\sum_{h=1}^{\infty} F_h \cos(2\pi h x)$$

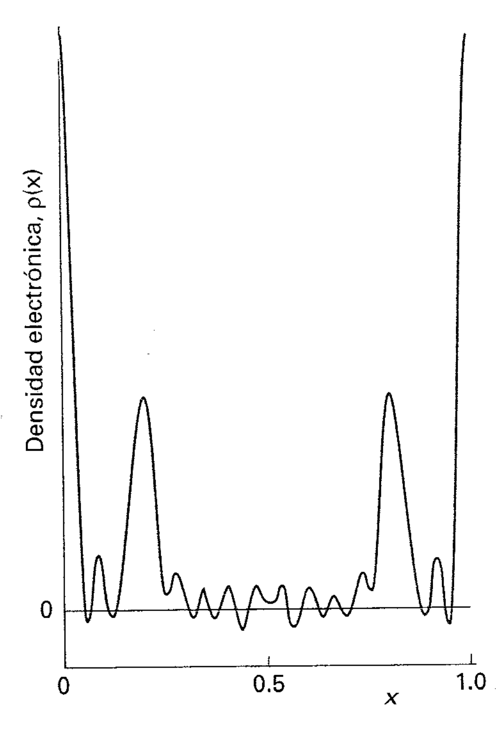
y la suma se evalúa (truncando en $h = 15$) para puntos $0 \le x \le 1$ utilizando *software* matemático.

Respuesta Los resultados están representados en la Figura 21.29.

Comentario La posición de tres átomos se puede ver muy claramente. Cuantos más términos se incluyen, más precisa es la representación de la densidad. Los términos correspondientes a valores de h elevados (términos en coseno de longitud de onda corta en la suma) justifican los detalles más finos de la densidad electrónica; los valores bajos de h explican las características fundamentales.

Autoevaluación 21.5 Utilizar *software* matemático para experimentar con diferentes factores de estructura (incluyendo tanto cambios de signo como de amplitud). Por ejemplo, utilizar los mismos valores de F_h anteriores pero todos con signo positivo.

[Fig. 21.30]

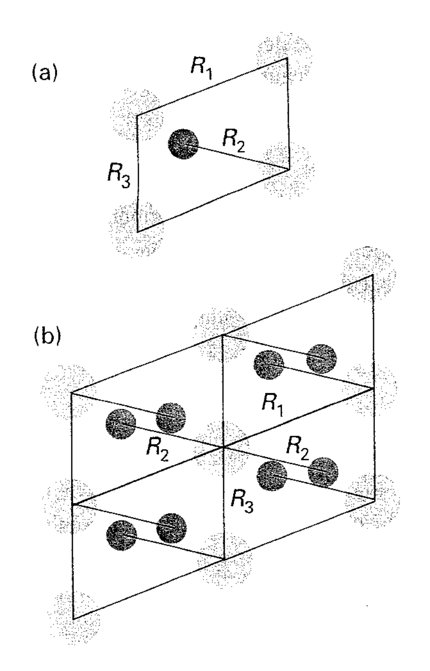


21.30 Representación de la densidad electrónica calculada en la Autoevaluación 21.5. Obsérvese cómo la diferente elección de la fase para el factor de estructura conduce a estructuras marcadamente diferentes.

(d) El problema de fase

A partir de la medida de las intensidades I_{hkl} se obtiene el factor de estructura F_{hkl} y utilizando la Ec. 13 se puede calcular la densidad electrónica en la celda unidad $\rho(\mathbf{r})$. Lamentablemente, I_{hkl} es proporcional al cuadrado del módulo $|F_{hkl}|^2$, de manera que no es posible saber si en la suma hay que utilzar $+|F_{hkl}|$ o $-|F_{hkl}|$. De hecho, la situación es más complicada si la celda unidad no es centrosimétrica ya que si se expresa F_{hkl} como un número complejo $|F_{hkl}|e^{i\alpha}$, donde α es la fase de F_{hkl} y $|F_{hkl}|$ su módulo, la intensidad nos permite determinar $|F_{hkl}|$ pero no nos dice nada acerca de la fase, que puede tener cualquier valor entre 0 y 2π. Esta ambigüedad se conoce como el **problema de fase** y sus consecuencias se ilustran comparando las Figuras 21.29 y 21.30. Hay que encontrar alguna manera de asignar las fases a los factores de estructura, ya que de otro modo no se podría calcular la suma para obtener ρ y el método resultaría inútil.

El problema de fase se puede resolver en cierta medida empleando diferentes métodos. Un procedimiento ampliamente utilizado para materiales inorgánicos con un número razonablemente pequeño de átomos en la celda unidad o para moléculas orgánicas con pocos átomos pesados es la llamada **síntesis de Patterson**. En este caso, en lugar de los factores



21.31 La síntesis de Patterson de la estructura en (a) es el patrón (b). La distancia y orientación de cada punto referidas al origen proporcionan la orientación y separación de cada átomo de (a). Se muestran algunas distancias típicas y su contribución a (b) como R_1, etc.

de estructura F_{hkl} se utilizan los valores de $|F_{hkl}|^2$ que se pueden obtener sin ambigüedad a partir de las intensidades y de una expresión parecida a la Ec. 13:

$$P(r) = \frac{1}{V}\sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (14)$$

El resultado de la síntesis de Patterson es un mapa de *separaciones de vectores* de los átomos de la celda unidad (las distancias y direcciones entre átomos). Así, si un átomo A está en las coordenadas (x_A, y_A, z_A) y un átomo B está en (x_B, y_B, z_B), en el mapa de Patterson habrá un pico en $(x_A - x_B, y_A - y_B, z_A - z_B)$ y otro con las mismas coordenadas negativas, ya que existe un vector desde B hasta A y otro desde A hasta B. La altura del pico en el mapa es proporcional al producto de los números atómicos de los dos átomos, Z_AZ_B. Por ejemplo, si la celda unidad tiene la estructura que se muestra en la Figura 21.31a, la síntesis de Patterson conducirá al mapa que se muestra en la Figura 21.31b, donde la situación de cada punto relativa al origen proporciona la separación y orientación relativa de cada par de átomos en la estructura original.

Si existen átomos pesados, éstos dominan la dispersión (ya que sus factores de dispersión son elevados, del orden de su número atómico) y sus posiciones se pueden deducir de forma bastante fácil. El signo de F_{hkl} se puede ahora calcular a partir de la posición de los átomos pesados en la celda unidad y, muy probablemente, la fase así calculada será la misma que la de la celda unidad completa. Para comprobar esta afirmación, debemos observar que un factor de estructura de una celda centrosimétrica tiene la forma

$$F = (\pm)f_{\text{pesado}} + (\pm)f_{\text{ligero}} + (\pm)f_{\text{ligero}} + \cdots \quad (15)$$

donde f_{pesado} es el factor de estructura del átomo pesado y f_{ligero} el de los átomos ligeros (en el Ejemplo 21.4 se deduce una expresión con esta forma pero para átomos de número atómico similar). Los f_{ligero} son mucho más pequeños que el f_{pesado} y sus fases están más o menos al azar si los átomos están distribuidos en toda la celda unidad. Por tanto, el efecto neto de f_{ligero} es un ligero desplazamiento de F del valor de f_{pesado}, por lo que podemos estar razonablemente seguros de que F tendrá el mismo signo que el calculado a partir de la posición del átomo pesado. Esta fase se puede combinar con el valor observado de $|F|$ (a partir de la intensidad de reflexión) para realizar una síntesis de Fourier de la densidad electrónica total en la celda unidad y determinar las posiciones tanto de los átomos ligeros como de los pesados.

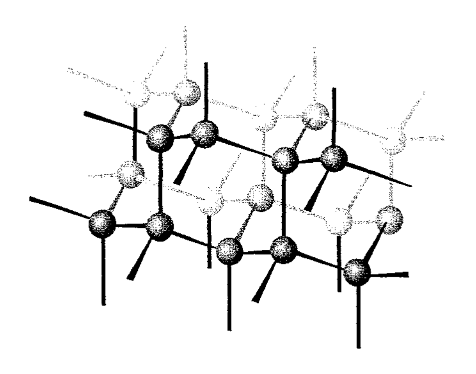
Los análisis estructurales modernos utilizan asiduamente los **métodos directos**. Estos métodos parten de la base de que los átomos de la celda unidad están distribuidos virtualmente al azar (desde el punto de vista de la radiación) con el fin de utilizar métodos estadísticos para calcular las probabilidades de que las fases tengan un determinado valor. Se pueden deducir relaciones entre algunos factores de estructura y las sumas (y sumas de cuadrados) de otros, de manera que se restringen las fases a determinados valores (con una probabilidad elevada, siempre que los factores de estructura sean elevados). Por ejemplo, la **relación de probabilidad de Sayre** tiene la forma

$$\text{signo de } F_{h+h', k+k', l+l'} \text{ es probablemente igual a (signo de } F_{hkl}) \times (\text{signo de } F_{h'k'l'}) \quad (16)$$

Por ejemplo, si F_{122} y F_{232} son ambos elevados y negativos, es altamente probable que F_{354}, dado que es grande, sea positivo.

(e) Refinamiento estructural

En las etapas finales de la determinación de estructuras cristalinas, los parámetros que describen la estructura (por ejemplo, posición de los átomos) se ajustan de una forma sistemática hasta conseguir la máxima concordancia entre las intensidades observadas y las calculadas a partir del modelo de estructura deducido del patrón de difracción. Este proceso se denomina **refinamiento estructural** y no sólo proporciona la posición exacta de todos los átomos en la celda unidad, sino que también hace una estimación de los errores de estas



21.32 Un fragmento de la estructura del diamante. Cada átomo de C está tetraédricamente unido a cuatro vecinos. Esta estructura conduce a un cristal rígido con una elevada conductividad térmica.

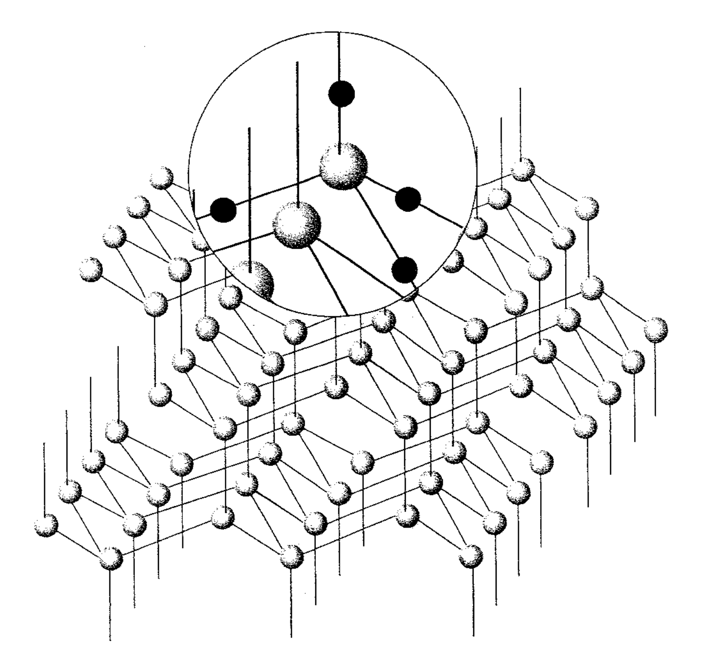
posiciones y de las longitudes de enlace y ángulos que de ellas se derivan. El procedimiento también proporciona información acerca de las amplitudes vibracionales de los átomos.

Información a partir de un análisis de rayos X

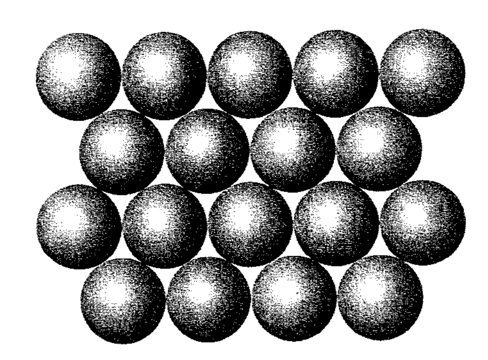
Los enlaces en un sólido pueden ser de diferentes tipos. Los más simples (en principio) son los **metales**, donde los electrones están deslocalizados sobre una red de cationes idénticos uniéndolos en una estructura rígida y a la vez dúctil y maleable. Muchas veces las estructuras cristalinas de los metales se pueden racionalizar en función de un modelo en el que las esferas catiónicas metálicas se empaquetan formando una red ordenada. En un **sólido iónico** cationes y aniones se empaquetan conjuntamente.

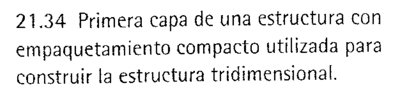
En los **sólidos covalentes** los átomos están enlazados mediante enlaces covalentes con una orientación espacial determinada, formando una red que se extiende por todo el cristal. Las exigencias de los enlaces direccionales, de poca importancia en las estructuras de la mayoría de los metales, predominan ahora sobre los problemas geométricos de empaquetamiento de esferas, pudiéndose formar estructuras elaboradas y extensas. Un ejemplo muy conocido de sólido covalente es el diamante (Fig. 21.32) en el que cada carbono con hibridación sp^3 está enlazado tetraédricamente con sus cuatro vecinos.

Los **sólidos moleculares**, que son el objeto de la inmensa mayoría de las determinaciones estructurales actuales, están enlazados mediante interacciones de van der Waals (Capítulo 22). La estructura cristalina observada es la solución que da la naturaleza al problema de condensar objetos de diferentes formas en un agregado de mínima energía (en realidad, para temperaturas superiores a cero, de energía de Gibbs mínima). La predicción de su estructura es muy difícil y raras veces factible. El problema se complica por la existencia de los enlaces de hidrógeno, que algunas veces determinan la estructura cristalina, como en el caso del hielo (Fig. 21.33), o que otras veces (como en el fenol) distorsionan una estructura determinada esencialmente por las interacciones de van der Waals. Los estudios mediante difracción de rayos X de compuestos moleculares proporcionan una enorme cantidad de información que incluye distancias interatómicas, ángulos de enlace, la estequiometría de las moléculas y parámetros vibracionales.

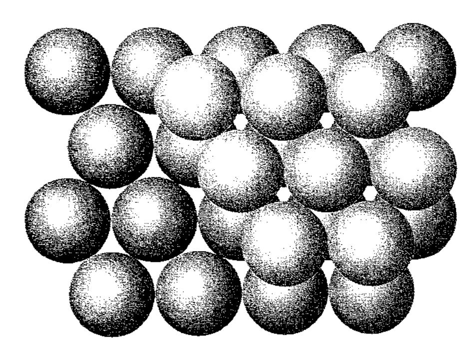


21.33 Fragmento de la estructura cristalina del hielo (hielo I). Cada átomo de O es el centro de un tetraedro de cuatro átomos de O a una distancia de 276 pm. El átomo central de O está unido a dos hidrógenos mediante dos enlaces cortos O-H y a otros dos H de dos moléculas vecinas mediante enlaces largos. Globalmente, la estructura consiste en planos de anillos hexagonales de moléculas de H_2O (como la forma silla del ciclohexano).





21.34 Primera capa de una estructura con empaquetamiento compacto utilizada para construir la estructura tridimensional.



21.35 La segunda capa de esferas con empaquetamiento compacto ocupa los vacíos de la primera. Las dos capas son los componentes AB de la estructura con empaquetamiento compacto.

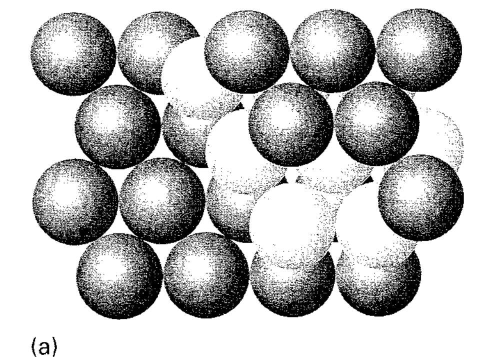
21.6 Empaquetamiento de esferas idénticas: cristales metálicos

La mayoría de los elementos metálicos cristalizan en tres formas simples, dos de las cuales se pueden justificar en función del empaquetamiento de esferas rígidas en una estructura de máxima compacidad.

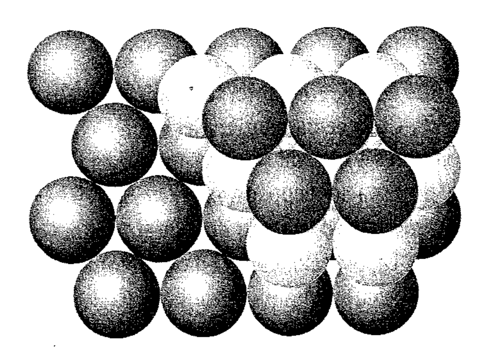
(a) Empaquetamiento compacto

La Figura 21.34 muestra una capa de **empaquetamiento compacto** de esferas idénticas con máxima utilización del espacio. Podemos imaginar que un empaquetamiento compacto tridimensional se forma uniendo estas capas compactas una encima de otra. Sin embargo, esta unión se puede hacer de diferentes maneras dando lugar a la aparición de los **politipos**, que son estructuras idénticas en dos dimensiones (las capas compactas) pero que difieren en la tercera dimensión.

En todos los politipos las esferas de la segunda capa compacta se sitúan en las depresiones de la primera (Fig. 21.35). La tercera capa se puede colocar de dos maneras: en una, las esferas se sitúan de manera que reproducen la primera capa (Fig. 21.36a), resultando una estructura ABA. En la otra, las esferas se sitúan sobre los intersticios de la primera capa (Fig. 21.36b), resultando una estructura ABC. Si las dos estructuras se repiten en la dirección vertical se obtienen dos politipos. Si se repite el patrón ABA para dar la secuencia ABABAB . . . , las esferas tienen un **empaquetamiento hexagonal compacto** (hcp). De forma alternativa, si se repite el patrón ABC para dar la secuencia ABCABC . . . , es un **empaquetamiento cúbico compacto** (ccp). La Figura 21.37 permite visualizar el origen de estos nombres. La estructura ccp origina celdas unidad centradas en las caras, por lo que también se pueden designar como cúbica F (o fcc, de cúbica centrada en las caras). También es posible tener

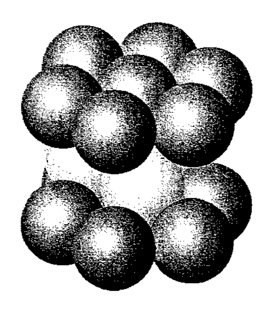


(a)

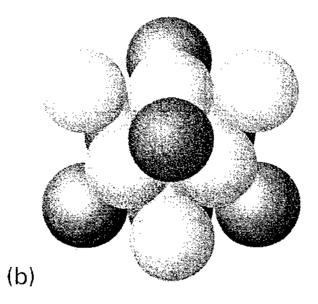


(b)

21.36 (a) La tercera capa de esferas con empaquetamiento compacto ocupa los vacíos situados directamente sobre las esferas de la primera capa, resultando una estructura ABA que corresponde a un empaquetamiento hexagonal compacto. (b) Alternativamente, la tercera capa puede ocupar los vacíos que no están directamente sobre la primera capa, resultando una estructura ABC que corresponde a un empaquetamiento cúbico compacto.

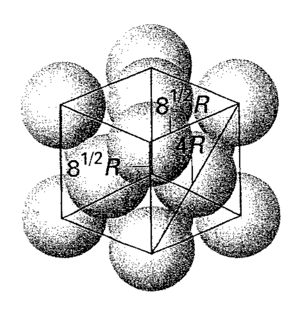


(a)

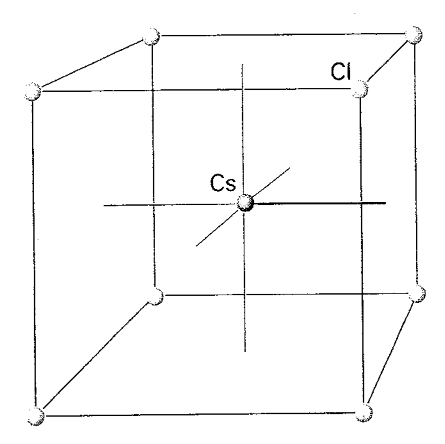


(b)

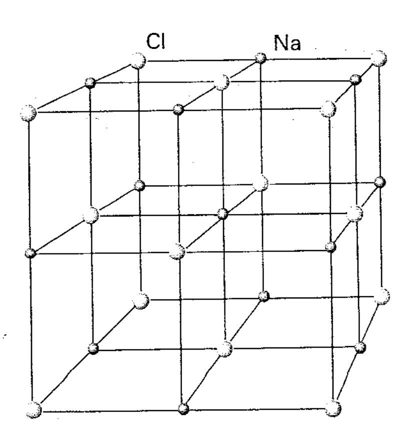
21.37 Un fragmento de la estructura de la Fig. 21.36 donde se observa la simetría (a) hexagonal, (b) cúbica. Los colores de las esferas son los mismos que en la Fig. 21.36.



21.38 Cálculo de la fracción de empaquetamiento de un celda unidad ccp.



21.39 La estructura del cloruro de cesio consiste en dos redes cúbicas sencillas de iones interpenetradas, una de cationes y otra de aniones, de manera que cada cubo de iones de un tipo tiene un contra-ion en el centro.



21.40 La estructura de la sal gema (NaCl) consiste en dos redes cúbicas de iones centradas en las caras que se interpenetran. El conjunto que se muestra es la celda unidad.

Tabla 21.2 Estructuras cristalinas de algunos elementos

Estructura	Elemento
hcp*	Be, Cd, Co, He, Mg, Sc, Ti, Zn
fcc* (ccp, cúbica F)	Ag, Al, Ar, Au, Ca, Cu, Kr, Ne, Ni, Pd, Pb, Pt, Rh, Rn, Sr, Xe
bcc (cúbica I)	Ba, Cs, Cr, Fe, K, Li, Mn, Mo, Rb, Na, Ta, W, V
cúbica P	Po

* Estructuras con empaquetamiento compacto.

estructuras ABCABAB . . . e incluso secuencias al azar, aunque los politipos hcp y ccp son los más importantes. La Tabla 21.2 recoge algunos elementos que tienen estas estructuras.

La compacidad de estas estructuras se indica mediante su **número de coordinación**, el número de átomos inmediatos que rodean a uno determinado, y que es de 12 en ambos casos. Otra medida es la **fracción de empaquetamiento**, la fracción del espacio ocupada por las esferas, que es 0.740 (ver *Justificación 21.3*). Esto significa que, en un sólido de esferas idénticas con empaquetamiento compacto, sólo el 26.0 % del volumen es espacio vacío. Muchos metales tienen un empaquetamiento compacto; de ahí sus elevadas densidades.

Justificación 21.3

Para calcular la fracción de empaquetamiento de una estructura ccp primero se calcula el volumen de una celda unidad y después el volumen total de las esferas que la ocupan total o parcialmente. La primera parte es un ejercicio sencillo de geometría, mientras que la segunda comporta contar la fracción de esferas que ocupan la celda.

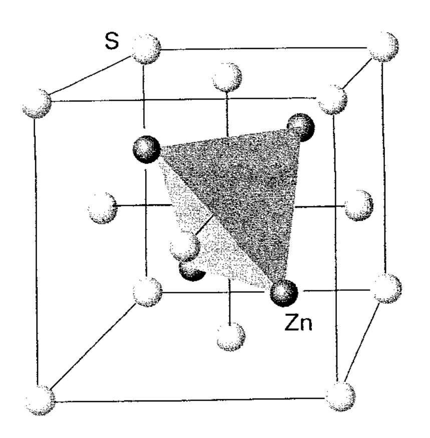
Observemos la Figura 21.38. Dado que la diagonal de cualquier cara pasa por una esfera completa y por la mitad de otras dos, su longitud es $4R$. Por tanto, la longitud de una cara es $8^{1/2}R$ y el volumen de la celda unidad $8^{3/2}R^3$. Cada celda contiene el equivalente a $6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4$ esferas y el volumen de cada esfera es $\frac{4}{3}\pi R^3$, de manera que el volumen total ocupado es $\frac{16}{3}\pi R^3$. Por tanto, la fracción de espacio ocupado es $\frac{16}{3}\pi R^3/8^{3/2}R^3 = 16\pi/8^{3/2}3$ o 0.740. Dado que la estructura hcp tiene el mismo número de coordinación, su fracción de empaquetamiento también es la misma. Las fracciones de empaquetamiento de estructuras que no son compactas se calculan de forma similar (ver Problema 21.13).

(b) Estructuras menos compactas

Tal como se observa en la Tabla 21.2, bastantes metales comunes adoptan estructuras que son menos compactas. La separación del empaquetamiento compacto sugiere que el enlace covalente específico entre átomos vecinos empieza a influir sobre la estructura e impone una disposición geométrica específica. Una de dichas disposiciones conduce a una estructura cúbica I (bcc: cúbica centrada en el cuerpo) con una esfera en el centro de un cubo formado por otras ocho esferas. El número de coordinación de una estructura bcc es solamente 8, pero contiene seis átomos más no muy alejados de los ocho vecinos más próximos. La fracción de empaquetamiento de 0.68 no es mucho menor que la de una estructura con empaquetamiento compacto (0.74), indicando que realmente dos terceras partes del espacio disponible están ocupadas.

21.7 Cristales iónicos

Cuando se construyen modelos para cristales de compuestos de iones monoatómicos uniendo esferas, es esencial considerar los distintos radios iónicos (normalmente, los de los cationes inferiores a los de los aniones) y las diferentes cargas. El **número de coordinación** de un ion es el número de vecinos más próximos de carga opuesta; la estructura se caracteriza mediante la coordinación (n_+, n_-), siendo n_+ el número de coordinación del catión y n_- el del anión.

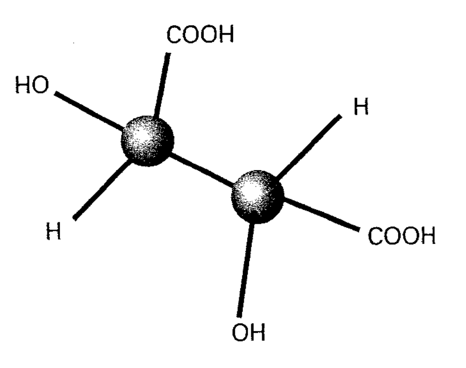


21.41 La estructura de la forma esfarelita del ZnS muestra la situación de los átomos de Zn el los huecos tetraédricos formados por la red de átomos de S. (Hay un átomo de S en el centro del cubo en el interior del tetraedro de átomos de Zn.)

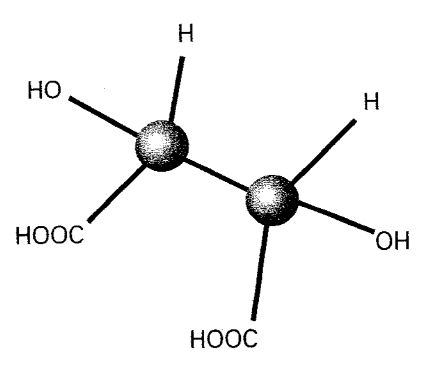
Tabla 21.3* Radios iónicos, *R*/pm

Na^+	102(6**), 116(8)
K^+	138(6), 151(8)
F^-	128(2), 131(4)
Cl^-	181 (empaquetamiento compacto)

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos* al final del volumen.
** Número de coordinación.



1 Ácido D(+)-tartárico



2 Ácido L(-)-tartárico

Aunque casualmente los iones tengan el mismo tamaño, es imposible alcanzar la coordinación 12 de las estructuras con empaquetamiento compacto, ya que hay que asegurar que la celda unidad sea eléctricamente neutra. Por este motivo, los sólidos iónicos normalmente son menos densos que los metales. El mejor empaquetamiento que se puede conseguir es la coordinación (8, 8) de la **estructura del cloruro de cesio**, en la que cada catión está rodeado por ocho aniones y cada anión por ocho cationes (Fig. 21.39). En esta estructura un ion de una determinada carga ocupa el centro de una celda unidad cúbica con ocho contra-iones en los vértices. Esta estructura es la que adoptan el propio CsCl y también CaS, CsCN (con alguna distorsión) y CuZn.

Cuando la diferencia del radio de los iones es mayor que la del CsCl no se puede alcanzar la coordinació ocho. Una estructura que se adopta a menudo es la coordinación (6, 6) de la **estructura de la sal gema** tipificada con el NaCl (Fig. 21.40). En esta estructura cada catión está rodeado por seis aniones y cada anión por seis cationes. Se puede imaginar que la estructura de la sal gema está formada por dos redes cúbicas F (fcc) ligeramente expandidas que se interpenetran, una de cationes y otra de aniones. Esta estructura es la adoptada por el mismo NaCl y por otros compuestos MX del tipo KBr, AgCl, MgO y ScN.

El paso de la estructura del cloruro de cesio a la de la sal gema tiene lugar (algunas veces) de acuerdo con la **regla de relación de radios**, que se basa en el valor de la relación de radios, γ:

$$\gamma = \frac{r_{\text{más pequeño}}}{r_{\text{más grande}}} \qquad [17]$$

Los dos radios son los de los iones más grandes y más pequeños del cristal. La regla de relación de radios se deduce considerando los problemas geométricos de empaquetar el máximo número de esferas rígidas de un radio alrededor de otra esfera rígida de diferente radio. La regla establece que cabría esperar una estructura tipo cloruro de cesio cuando

$$\gamma > 3^{1/2} - 1 = 0.732$$

mientras que cabe esperar una estructura tipo sal gema cuando

$$2^{1/2} - 1 = 0.414 < \gamma < 0.732$$

Para $\gamma < 0.414$ el empaquetamiento más eficiente conduce a una coordinación de 4, del tipo que muestra la forma esfarelita (o blenda de zinc) del ZnS (Fig. 21.41). Las desviaciones de una estructura respecto a la que cabría esperar según la regla de relación de radios se consideran a menudo indicativas del paso de un enlace iónico a covalente; sin embargo, la principal fuente de desviación es la arbitrariedad de los radios iónicos y su variación con el número de coordinación.

Los radios iónicos se deducen a partir de la distancia internuclear entre iones adyacentes en un cristal. Para ello, es necesario distribuir la distancia total entre los dos iones definiendo el radio de uno de ellos y calculando el otro por diferencia. Una escala ampliamente utilizada está basada en el valor de 140 pm para el radio del ion O^{2-} (Tabla 21.3) aunque existen otras escalas (como la basada en el F^- para la discusión de los haluros), siendo esencial no mezclar valores de diferentes escalas. Dado que los radios iónicos son tan arbitrarios, las predicciones basadas en ellos deben considerarse con cautela.

21.8 Configuraciones absolutas

Aunque ya había sido posible separar enantiómeros (isómeros quirales que son imagen especular uno del otro, Sección 15.3b), fue el desarrollo de las técnicas de difracción de rayos X lo que permitió determinar la configuración estereoquímica absoluta de un isómero. Ahora sabemos, por ejemplo, que el ácido D-tartárico (1) es el isómero responsable de la rotación de la luz en el sentido del reloj [esto es, es el isómero (+)] y que el ácido L-tartárico (2) es el isómero (-). La aplicación del método de rayos X no es trivial ya que los enantiómeros dan patrones de difracción prácticamente idénticos. La información referente a la

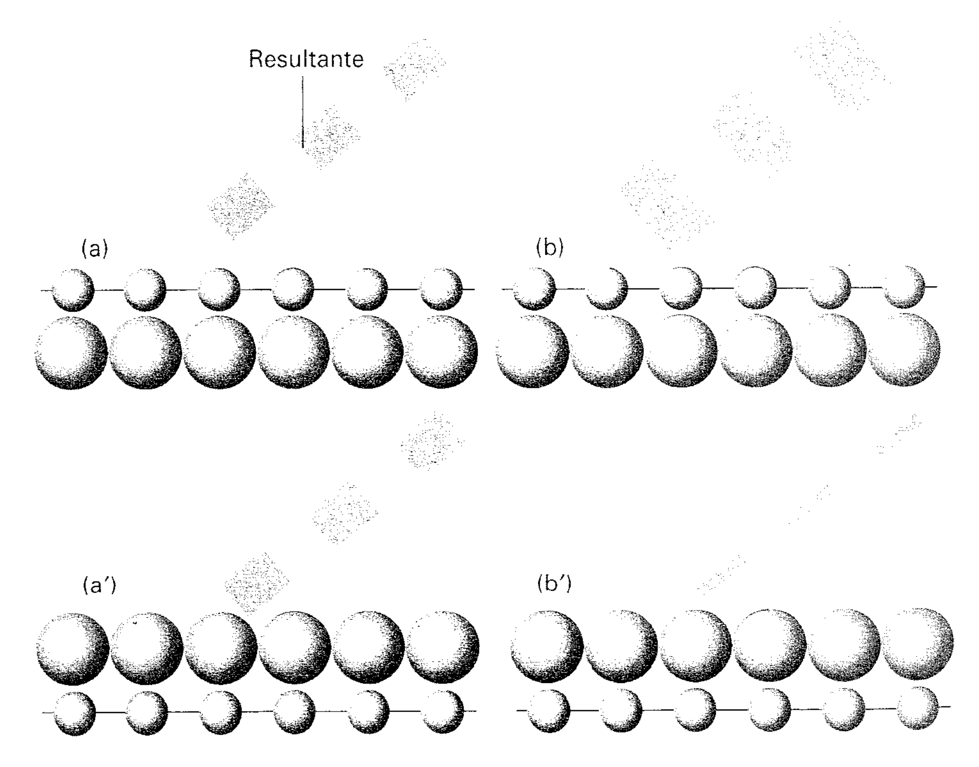
configuración absoluta está contenida en pequeñas diferencias en las intensidades de difracción y su obtención está basada en una técnica desarrollada por J.M. Bijvoet.

Consideremos primero los diagramas de la Figura 21.42 que representan un cristal idealizado y su imagen especular. Este modelo se parece a la disposición de los átomos de Zn y de S en la blenda de zinc, que fue la primera configuración absoluta determinada. La técnica que vamos a describir se utilizó para demostrar que las caras (111) brillantes del cristal contienen átomos de S en su superficie mientras que las caras (111) mates tienen en su superficie átomos de Zn (Fig. 21.43). Cada plano de átomos origina una onda dispersada cuya superposición se muestra en la parte izquierda de la Figura 21.42. Obsérvese que las dos superposiciones tienen la misma amplitud pero diferente fase y, por tanto, el patrón de difracción tiene la misma intensidad para cada enantiómero, no pudiendo utilizarse, de momento, para distinguirlos.

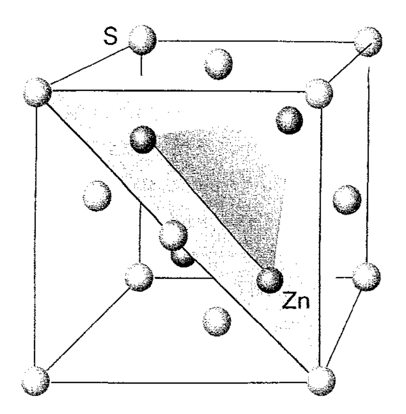
La esencia del método consiste en utilizar rayos X que sean cercanos a una frecuencia de absorción de uno de los tipos de átomos de la muestra. Por ejemplo, en el estudio de ZnS se utilizó radiación L_α del oro (127.6 pm), que está cerca del principio de una banda de absorción del Zn (que empieza a 128.3 pm). En el desarrollo de Bijvoet para utilizar esta aproximación en el estudio del ácido tartárico se incorporó un átomo de Rb al compuesto (él utilizó tartrato de sodio y rubidio) y una fuente de rayos X de circonio. Los átomos con una absorción parecida a la frecuencia de los rayos X introducen un desplazamiento adicional de la fase en los rayos X dispersados. Una manera sencilla de entender este desplazamiento adicional de la fase es imaginar que los rayos X excitan al átomo antes de ser reemitidos, proceso que les provoca un retraso. Este efecto se denomina **dispersión anómala**.

Supongamos que la capa del cristal denominada A es la que contiene los dispersantes anómalos; en este caso las ondas dispersadas son como las que muestra la Figura 21.42 en la parte derecha. El punto esencial es que las superposiciones no sólo difieren en la fase, sino que también lo hacen ligeramente en la amplitud y, por tanto, las intensidades difractadas son ligeramente distintas en cada caso. Así, los enantiómeros se pueden distinguir realmente porque sus intensidades de difracción son distintas.

Los difractómetros modernos son tan sensibles que no es estrictamente necesaria la incorporación de átomos pesados. Actualmente es posible detectar las pequeñas variaciones de intensidad generadas por los átomos ligeros presentes. Sin embargo, el proceso es mu-



21.42 Las dos versiones (superior e inferior) de las dos capas de átomos representa enantiómeros. La interferencia entre las ondas dispersadas origina ondas compuestas que difieren en la fase (a y a′), pero la fase absoluta no se puede determinar y las intensidades de las reflexiones son idénticas. Sin embargo, si los átomos representados por las esferas mayores modifican la fase de las ondas que dispersan, las superposiciones resultantes difieren tanto en amplitud como en fase (b y b′), las reflexiones tienen distinta intensidad y se puede establecer la configuración absoluta. Las bandas verdes representan las ondas dispersadas por las capas, con zonas positivas y negativas alternas representadas como claras y oscuras. La anchura de una banda representa su intensidad. La resultante en cada caso está indicada mediante la banda gris.



21.43 Las caras (111) de un cristal de esfarelita tienen átomos de S por encima de átomos de Zn o bien, tal como se muestra aquí, átomos de Zn por encima de átomos de S.

cho más simple y fiable si se añade algún átomo moderadamente pesado, como el S o el Cl. La dispersión anómala depende de forma acusada de la longitud de onda de la radiación de rayos X. Así, átomos más ligeros que el S o el Cl provocan poco efecto para la radiación Mo K_α por lo que hasta hace poco era necesario utilizar la radiación Cu K_α.

Difracción de neutrones y electrones

Un neutrón generado en un reactor y frenado a velocidades térmicas mediante colisiones repetidas con un moderador (tal como el grafito) hasta que alcanza una velocidad de 4 km s^{-1} tiene una longitud de onda de alrededor de 100 pm. Dado que 100 pm es un valor comparable a las longitudes de onda de los rayos X, cabe esperar fenómenos de difracción parecidos. En la práctica, un haz de neutrones tiene distintas longitudes de onda, pero se puede seleccionar un haz monocromático mediante difracción con un cristal de germanio.

Los electrones se pueden acelerar hasta energías controladas de forma precisa mediante una diferencia de potencial conocida. Cuando se aceleran desde el reposo hasta 10 keV adquieren una longitud de onda de 12 pm, lo que también los hace útiles para estudios estructurales.

Ejemplo 21.6 Cálculo de la longitud de onda típica de neutrones térmicos

Calcular la longitud de onda típica de neutrones que han alcanzado el equilibrio térmico con el medio a 100°C.

Método Es necesario relacionar la longitud de onda con la temperatura. La relación se establece en dos etapas. Primero, la relación de de Broglie relaciona la longitud de onda con el momento lineal. A continuación, el momento lineal se puede expresar en función de la energía cinética, cuyo valor medio se relaciona con la temperatura mediante el principio de equipartición (ver *Introducción* y Sección 20.3).

Respuesta La relación de de Broglie establece que $\lambda = h/p$. Por el principio de equipartición sabemos que la energía cinética traslacional media de un neutrón a una temperatura T que se mueve en la dirección x es $E_C = \frac{1}{2}kT$. La energía cinética también es igual a $p^2/2m$, siendo p el momento del neutrón y m su masa. Por tanto, $p = (mkT)^{1/2}$ y se deduce que la longitud de onda del neutrón es

$$\lambda = \frac{h}{(mkT)^{1/2}}$$

Así pues, a 100°C,

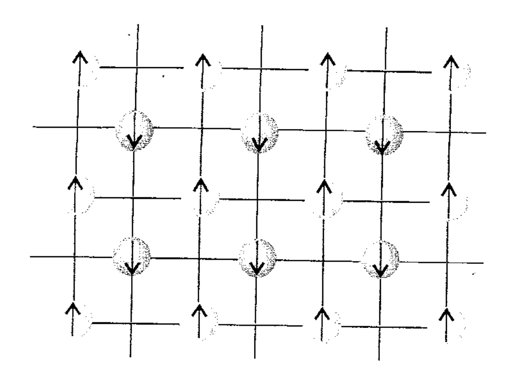
$$\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}}{\{(1.675 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}) \times (1.381 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}) \times (373\ \mathrm{K})\}^{1/2}} = 226\ \mathrm{pm}$$

Autoevaluación 21.6 Calcular la temperatura necesaria para que la longitud de onda del neutrón sea de 100 pm.

[1.6×10^3°C]

21.9 Difracción de neutrones

La dispersión de rayos X está originada por las oscilaciones que una onda de radiación electromagnética provoca en los electrones de los átomos. Por el contrario, la dispersión de neutrones es un fenómeno nuclear. Los neutrones pasan a través de la estructura electrónica de los átomos e interaccionan con los núcleos a través de la fuerza nuclear fuerte que enlaza los nucleones entre sí. Así, la intensidad con la que son dispersados los neutrones es independiente del número de electrones. Si bien los factores de dispersión de rayos X au-

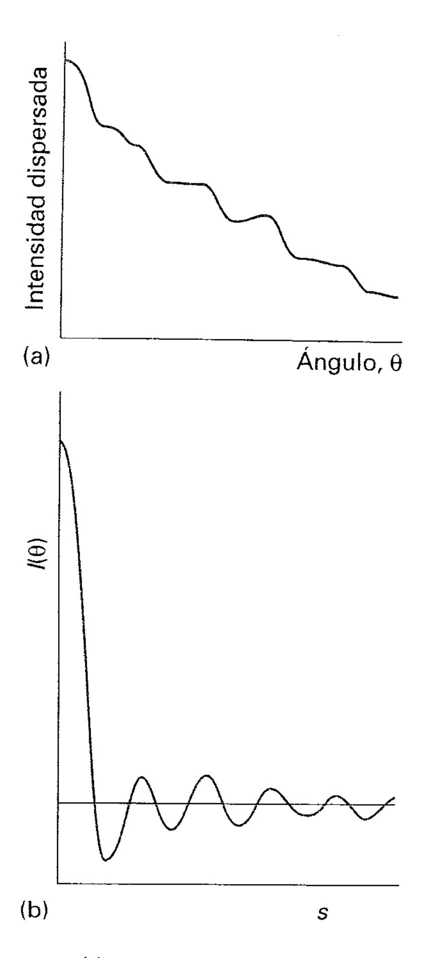


21.44 Si los spines de los átomos en los puntos de red están ordenados como en este material antiferromagnético, donde los spines de una serie de átomos están alineados antiparalelos a los de la otra serie, la difracción de neutrones detecta dos redes cúbicas sencillas interpenetradas como consecuencia de la interacción magnética de los neutrones con los átomos; la difracción de rayos X vería únicamente una simple red bcc.

mentan acusadamente con el número atómico, los factores de dispersión de los neutrones varían de una forma mucho menos importante y tampoco varían con el ángulo. Como resultado y, contrariamente a los rayos X, la difracción de neutrones no viene dominada por los átomos pesados presentes en la molécula. Por tanto, la difracción de neutrones muestra la posición de los núcleos de hidrógeno con mayor claridad que la de los rayos X. Los elementos vecinos en la tabla periódica tienen factores de dispersión de rayos X muy similares, siendo prácticamente indistinguibles mediante difracción de rayos X; sin embargo, sus longitudes de dispersión de neutrones pueden ser significativamente distintas. Este hecho permite distinguir átomos de elementos como el Ni y el Co presentes en el mismo compuesto y estudiar las transiciones de fase orden-desorden en el FeCo.

Esta diferente sensibilidad a los núcleos de hidrógeno tiene un efecto importante en la medida de las longitudes de enlace C-H. Dado que los rayos X responden a las acumulaciones de electrones, los picos débiles en un mapa de difracción de rayos X representan la situación de la densidad electrónica en los enlaces y esta densidad puede estar desplazada hacia el C. Por ejemplo, medidas de rayos X de la sacarosa proporcionan R (C—H) = 96 pm; medidas utilizando neutrones, que responden a la situación de los núcleos, dan un valor de R (C—H) = 109.5 pm. Las longitudes de enlace O-H en la sacarosa muestran diferencias similares, siendo 79 pm mediante rayos X y 97 pm mediante neutrones.

Otra propiedad de los neutrones que los distingue de los rayos X es que poseen un momento magnético debido a su spin. Este momento magnético se puede acoplar con los campos magnéticos de los iones de un cristal (si los iones tienen electrones no apareados) y modificar el patrón de difracción. Un ejemplo sencillo de esta **dispersión magnética** lo proporciona el cromo metálico. La red es cúbica I (bcc) y el patrón de difracción de rayos X presenta ausencias sistemáticas. Estas ausencias no se observan utilizando neutrones porque la estructura es tal que los átomos en el centro de la celda tienen momentos magnéticos opuestos a los de los vértices, de manera que la estructura está mejor representada considerando dos redes interpenetradas de átomos de Cr magnéticamente diferentes (Fig. 21.44). Por tanto, aunque los átomos sean idénticos por lo que respecta a los rayos X, son diferentes desde el punto de vista de los neutrones y se observa intensidad de difracción en las ausencias sistemáticas predichas por los rayos X. La difracción de neutrones es particularmente importante para estudiar estas redes ordenadas magnéticamente.



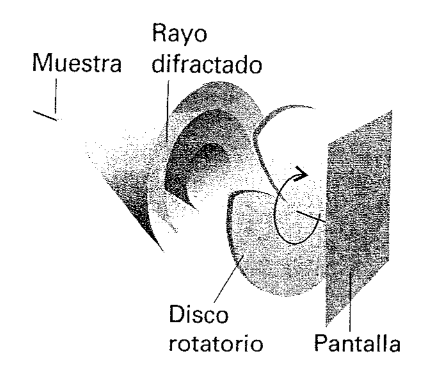
21.45 (a) La intensidad dispersada consta de un fondo que varía suavemente con ondulaciones superpuestas. (b) Las ondulaciones se exaltan si se hace rotar un sector frente a la pantalla y la señal del densitómetro tomada de la fotografía se representa frente a $s = (4\pi/\lambda)\ \mathrm{sen}\ \frac{1}{2}\theta$.

21.10 Difracción de electrones

Los electrones son fuertemente dispersados por su interacción con las cargas de los electrones y núcleos, de manera que hasta hace muy poco no se podían utilizar para estudiar el interior de las muestras sólidas. Sin embargo, desde hace algún tiempo se han venido utilizando para estudiar moléculas en fase gas, en superficies y en capas finas. La aplicación a las superficies, denominada "difracción de electrones de baja energía" (LEED) es la técnica más utilizada y se discute en la Sección 28.2e. Desarrollos recientes han extendido las técnicas de difracción de electrones a los sólidos, observándose ciertas ventajas sobre la difracción de rayos X. Por ejemplo, son aplicables a muestras muy pequeñas de manera que se pueden utilizar cuando la difracción de rayos X con monocristales es impracticable o cuando la difracción en polvo es demasiado difícil de interpretar (ver *Lecturas adicionales*). Para estudios de difracción en sólidos se puede utilizar una muestra de alrededor de 10^4 celdas unidad, que es varios millones de veces inferior a la necesaria para la cristalografía de rayos X, incluso utilizando la radiación del sincrotón.

En un aparato típico de difracción de electrones en fase gas, los electrones son emitidos por un filamento caliente y acelerados mediante un gradiente de potencial. Después pasan a través de la corriente de gas y van a una pantalla fluorescente. La longitud de onda de los electrones acelerados desde el reposo mediante una diferencia de potencial $\mathcal{V}$ es:

$$\lambda = \frac{h}{(2m_e e\mathcal{V})^{1/2}} \qquad (18)$$



21.46 Esquema de un aparato de difracción de electrones. El patrón de difracción se fotografía de la pantalla fluorescente. Un sector rotatorio en forma de corazón exalta la dispersión procedente de las posiciones nucleares y suprime el fondo de variación lenta, generado por la dispersión procedente de la distribución electrónica continua de las moléculas.

(ver el Ejemplo 11.2). Para una diferencia de potencial aceleradora de 40 kV, la longitud de onda es de 6.1 pm.

La muestra gaseosa presenta al haz de electrones todas las orientaciones posibles de las separaciones átomo-átomo. El patrón de difracción resultante consiste en una serie de ondulaciones concéntricas sobre un fondo, con una intensidad que disminuye estacionariamente al aumentar el ángulo de dispersión (Fig. 21.45). Las ondulaciones son debidas a la **dispersión molecular**, que es la dispersión claramente definida que proviene de las posiciones nucleares. El ruido de fondo se debe esencialmente a la **dispersión atómica**. Una manera de eliminar este ruido y exaltar las ondulaciones es insertar frente a la pantalla un disco rotatorio en forma de corazón (Fig. 21.46).

Se puede calcular la dispersión de un par de núcleos separados una distancia R_{ij} y orientados en un ángulo concreto respecto al haz incidente. El patrón de difracción total se calcula permitiendo a este par de átomos todas las orientaciones posibles. Cuando una molécula está formada por un numero determinado de átomos se suman todas las contribuciones de todos los pares y se halla que la intensidad total presenta una dependencia angular dada por la **ecuación de Wierl**:

$$I(\theta) = \sum_{i,j} f_i f_j \frac{\operatorname{sen} sR_{ij}}{sR_{ij}} \qquad s = \frac{4\pi}{\lambda} \operatorname{sen} \tfrac{1}{2}\theta \tag{19}$$

siendo λ la longitud de onda del haz de electrones y θ el ángulo de dispersión. El **factor de dispersión de electrones**, f, es una medida del poder de dispersión de electrones por parte de los átomos.

El patrón de difracción de electrones proporciona las distancias entre todos los posibles pares de átomos de la molécula (no sólo de los enlazados directamente). Cuando hay pocos átomos, los picos se pueden analizar de una forma razonablemente rápida asumiendo una geometría y calculando el patrón de intensidad mediante la ecuación de Wierl. El mejor ajuste es el que se acepta como la geometría real de la molécula.

Ideas clave

- ☐ difracción
- ☐ patrón de difracción

Estructura cristalina

21.1 Redes y celdas unidad
- ☐ red espacial
- ☐ estructura cristalina
- ☐ celda unidad
- ☐ celda unidad primitiva
- ☐ sistema cristalino
- ☐ simetría esencial
- ☐ red de Bravais
- ☐ celda unidad centrada en el cuerpo
- ☐ celda unidad centrada en la cara
- ☐ celda unidad centrada en la base

21.2 Identificación de los planos cristalinos
- ☐ índices de Miller

Difracción de rayos X
- ☐ Bremsstrahlung

21.3 Ley de Bragg
- ☐ reflexión de rayos X
- ☐ ángulo de difracción
- ☐ ley de Bragg (5)

21.4 El método de polvo
- ☐ establecimiento de los índices
- ☐ factor de dispersión
- ☐ ausencia sistemática

21.5 Difracción de rayos X de monocristales
- ☐ difractómetro de cuatro círculos
- ☐ factor de estructura
- ☐ síntesis de Fourier (13)
- ☐ problema de fase
- ☐ síntesis de Patterson (14)
- ☐ métodos directos
- ☐ relación de probabilidad de Sayre (16)
- ☐ refinamiento estructural

Información a partir de un análisis de rayos X
- ☐ metal
- ☐ sólido iónico
- ☐ sólido covalente
- ☐ sólido molecular

21.6 Empaquetamiento de esferas idénticas: cristales metálicos
- ☐ empaquetamiento compacto
- ☐ politipo
- ☐ empaquetamiento hexagonal compacto (hcp)
- ☐ empaquetamiento cúbico compacto (ccp)
- ☐ número de coordinación
- ☐ fracción de empaquetamiento

21.7 Cristales iónicos
- ☐ número de coordinación (de la red iónica)
- ☐ estructura cloruro de cesio
- ☐ estructura sal gema
- ☐ regla de la relación de radios

21.8 Configuraciones absolutas
- ☐ dispersión anómala

Difracción de neutrones y electrones

21.9 Difracción de neutrones
- ☐ dispersión magnética

21.10 Difracción de electrones
- ☐ dispersión molecular
- ☐ dispersión atómica
- ☐ ecuación de Wierl (19)
- ☐ factor de dispersión de electrones

Lecturas adicionales

Artículos de interés general

J.P. Glusker, Teaching crystallography to noncrystallographers. *J. Chem. Educ.* **65**, 474 (1988).

J.H. Enemark, Introducing chemists to X-ray structure determination. *J. Chem. Educ.* **65**, 491 (1988).

Crystallographic resource list. *J. Chem. Educ.* **65**, 512 (1988).

C.G. Pope, X-ray diffraction and the Bragg equation. *J. Chem. Educ.* **74**, 129 (1997).

J.P. Chesick, Fourier transforms in chemistry. Part III. X-ray crystal structure analysis. *J. Chem. Educ.* **66**, 413 (1989).

T. Li y J.H. Worrell, Construction of the seven basic crystallographic units. *J. Chem. Educ.* **66**, 73 (1989).

S.F.A. Kettle y L.J. Norrby, Really, your lattices are all primitive, Mr. Bravais! *J. Chem. Educ.* **70**, 959 (1993).

J.P. Birk y P.R. Coffman, Finding the face-centred cube in the cubic close-packed structure. *J. Chem. Educ.* **69**, 953 (1992).

J. Toofan, A simple expression between critical radius ratio and coordination number. *J. Chem. Educ.* **71**, 147 (1994).

S.R. Elliott, Structure of amorphous materials. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **1**, 559. VCH, New York (1991).

A.I. Goldman, Crystalline state. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **4**, 365. VCH, New York (1992).

W.B. Pearson y C. Chieh, Crystallography. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **4**, 385. VCH, New York (1992).

E. Schönherr, Crystal growth. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **4**, 335. VCH, New York (1992).

T. Vogt, Neutron diffraction. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **11**, 339. VCH, New York (1994).

F. Ebrahami y M.J. Kaufman, Structure of metals and alloys. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **10**, 199. VCH, New York (1994).

R.M. Hanson y S.A. Bergman, Data-driven chemistry: building models of molecular structure (literally) from electron diffraction data. *J. Chem. Educ.* **71**, 150 (1994).

J.M. Cowley, Electron diffraction. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **5**, 405. VCH, New York (1993).

Textos y fuentes de datos e información

M.F.C. Ladd y R.A. Palmer, *Structure determination by X-ray crystallography.* Plenum, New York (1985).

J.P. Glusker y K.N. Trueblood, *Crystal structure analysis.* Oxford University Press (1985).

E.A.V. Ebsworth, D.W.H. Rankin y S. Cradock, *Structural methods in inorganic chemistry.* Blackwell Scientific, Oxford (1991).

R. Drago, *Physical methods for chemists.* Saunders, Philadelphia (1992).

C. Giacovazzo (ed.), *Fundamentals of crystallography.* Oxford University Press (1992).

A.F. Wells, *Structural inorganic chemistry.* Clarendon Press, Oxford (1984).

R.W.G. Wycoff, *Crystal structure* (cinco secciones y suplementos). Wiley-Interscience, New York (1959).

I. Hargittai y M. Hargittai (ed.), *Sterochemical applications of gas-phase electron diffraction.* VCH, Weinheim (1988).

J.M. Cowley, *Electron diffraction techniques.* Oxford University Press (1992).

C. Hammond, *The basics of crystallography and diffraction.* Oxford University Press (1997).

Ejercicios

21.1 (a) Los puntos equivalentes en una celda unidad de una red de Bravais tienen vecinos idénticos. ¿Qué puntos son equivalentes al $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ en una celda unidad cúbica centrada en las caras?

21.1 (b) Los puntos equivalentes en una celda unidad de una red de Bravais tienen vecinos idénticos. ¿Qué puntos son equivalentes al $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ en una celda unidad cúbica centrada en el cuerpo?

21.2 (a) Establecer los índices de Miller de los planos que cortan los ejes cristalográficos a las distancias $(2a, 3b, 2c)$ y $(2a, 2b, \infty c)$.

21.2 (b) Establecer los índices de Miller de los planos que cortan los ejes cristalográficos a la distancia $(1a, 3b, -c)$ y a la distancia $(2a, 3b, 4c)$.

21.3 (a) Calcular la separación de los planos (111), (211) y (100) de un cristal cuya celda unidad cúbica tiene una arista de 432 pm.

21.3 (b) Calcular la separación de los planos (121), (221) y (244) de un cristal cuya celda unidad cúbica tiene una arista de 523 pm.

21.4 (a) El ángulo de difracción de una reflexión de Bragg procedente de un conjunto de planos cristalográficos separados 99.3 pm es 20.85°. Calcular la longitud de onda de los rayos X.

21.4 (b) El ángulo de difracción de una reflexión de Bragg procedente de un conjunto de planos cristalográficos separados 128.2 pm es 19.76°. Calcular la longitud de onda de los rayos X.

21.5 (a) ¿Cuáles son los valores de 2θ de las tres primeras líneas de difracción del hierro bcc (radio atómico 126 pm) cuando la longitud de onda de los rayos X es 58 pm?

21.5 (b) ¿Cuáles son los valores de 2θ de las tres primeras líneas de difracción del oro fcc (radio atómico 144 pm) cuando la longitud de onda de los rayos X es 154 pm?

21.6 (a) La radiación K_α del Cu tiene dos componentes de longitudes de onda 154.433 pm y 154.051 pm. Calcular la separación de las líneas de difracción de planos separados 77.8 pm, generadas por las dos componentes en un patrón de difracción de polvo registrado con una cámara circular de 5.74 cm de radio (con la muestra en el centro).

21.6 (b) Una fuente de sincrotón produce radiación de rayos X en un intervalo de longitudes de onda. Considerar dos componentes de longitudes de onda 95.401 pm y 96.035 pm. Calcular la separación de las líneas de difracción de planos separados 82.3 pm, generadas por las dos componentes en un patrón de difracción de polvo registrado con una cámara circular de 5.74 cm de radio (con la muestra en el centro).

21.7 (a) El Rb_3TlF_6 tiene una celda unidad tetragonal de dimensiones $a = 651$ pm y $c = 934$ pm. Calcular el volumen de la celda unidad.

21.7 (b) Calcular el volumen de la celda unidad hexagonal del nitrato de sodio cuyas dimensiones son $a = 1692.9$ pm y $c = 506.96$ pm.

21.8 (a) La celda unidad ortorrómbica de $NiSO_4$ tiene unas dimensiones $a = 634$ pm, $b = 784$ pm y $c = 516$ pm, siendo la densidad estimada del sólido de 3.9 g cm^{-3}. Determinar el número de unidades fórmula por celda unidad y calcular un valor más preciso de la densidad.

21.8 (b) La celda unidad ortorrómbica de un compuesto de masa molar 135.01 g mol^{-1} tiene unas dimensiones $a = 589$ pm, $b = 822$ pm y $c = 798$ pm, siendo la densidad estimada del sólido de 2.9 g cm^{-3}. Determinar el número de unidades fórmula por celda unidad y calcular un valor más preciso de la densidad.

21.9 (a) Las celdas unidad del $SbCl_3$ son ortorrómbicas de dimensiones $a = 812$ pm, $b = 947$ pm y $c = 637$ pm. Calcular el espaciado entre los planos (411).

21.9 (b) Una celda unidad ortorrómbica tiene unas dimensiones $a = 679$ pm, $b = 879$ pm y $c = 860$ pm. Calcular el espaciado entre los planos (322).

21.10 (a) Se observa que una sustancia que cristaliza con una celda unidad cúbica, con la radiación Cu K_α (longitud de onda 154 pm) presenta reflexiones a los ángulos de difracción 10.4°, 22.5°, 32.6° y 39.4°. Se sabe que la reflexión a 32.6° es debida a los planos (220). Establecer los índices de las otras reflexiones.

21.10 (b) Se observa que una sustancia que cristaliza con una celda unidad cúbica, con una radiación de longitud de onda 137 pm presenta reflexiones a los ángulos de difracción 10.7°, 13.6°, 17.7° y 21.9°. Se sabe que la reflexión a 17.7° es debida a los planos (111). Establecer los índices de las otras reflexiones.

21.11 (a) Los cristales de nitrato potásico tienen celdas unidad ortorrómbicas de dimensiones $a = 542$ pm, $b = 917$ pm y $c = 645$ pm. Calcular los ángulos de difracción correspondientes a las reflexiones de los planos (100), (010) y (111) utilizando radiación Cu K_α (154 pm).

21.11 (b) Los cristales de carbonato de calcio en forma aragonita tienen celdas unidad ortorrómbicas de dimensiones $a = 574.1$ pm, $b = 796.8$ pm y $c = 495.9$ pm. Calcular los ángulos de difracción correspondientes a las reflexiones de los planos (100), (010) y (111) utilizando una radiación de una longitud de onda de 83.42 pm (a partir del aluminio).

21.12 (a) El cloruro de cobre (I) forma cristales cúbicos con cuatro unidades fórmula por celda unidad. Las únicas reflexiones presentes en una fotografía de polvo son aquellas con todos los índices pares o todos impares. ¿Cuál es la simetría de la celda unidad?

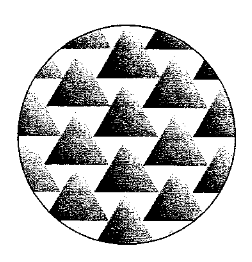
21.12 (b) Una fotografía de difracción de polvo del tungsteno muestra líneas con índices tales como (110), (200), (211), (220), (310), (222), (321), (400), . . . Identificar la simetría de la celda unidad.

21.13 (a) Las coordenadas, en unidades de a, de los átomos de una red cúbica sencilla son (0,0,0), (0,1,0), (0,0,1), (0,1,1), (1,0,0), (1,1,0), (1,0,1) y (1,1,1). Calcular los factores de estructura F_{hkl} si todos los átomos son idénticos.

21.13 (b) Las coordenadas, en unidades de a, de los átomos de una red cúbica centrada en el cuerpo son (0,0,0), (0,1,0), (0,0,1), (0,1,1), (1,0,0), (1,1,0), (1,0,1), (1,1,1) y $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Calcular los factores de estructura F_{hkl} si todos los átomos son idénticos.

21.14 (a) Calcular la fracción de empaquetamiento de cilindros con empaquetamiento compacto.

21.14 (b) Calcular la fracción de empaquetamiento de barras con forma de triángulo equilátero ordenadas como se muestra en (**3**).



3

21.15 (a) Verificar que la relación de radios para una coordinación seis es 0.414.

21.15 (b) Verificar que la relación de radios para una coordinación ocho es 0.732.

21.16 (a) A partir de los datos de la Tabla 21.3 determinar el radio del menor catión que puede tener una coordinación (a) seis y (b) ocho con el ion O^{2-}.

21.16 (b) A partir de los datos de la Tabla 21.3 determinar el radio del menor anión que puede tener una coordinación (a) seis y (b) ocho con el ion K^+.

21.17 (a) Calcular el factor de empaquetamiento atómico del diamante.

21.17 (b) Calcular el factor de empaquetamiento atómico de una celda unidad cúbica C.

21.18 (a) La longitud de enlace carbono-carbono en el diamente es de 154.45 pm. Si se considerara que el diamante es una estructura con empaquetamiento compacto de esferas rígidas de radio igual a la mitad de la longitud de enlace, ¿cuál sería su densidad esperada? La red del diamante es cúbica centrada en las caras y su densidad real es de 3.516 g cm^{-3}. ¿Cómo se puede explicar la discrepancia?

21.18 (b) Aunque la cristalización de las grandes moléculas biológicas no se puede conseguir tan fácilmente como la de las moléculas pequeñas, sus redes cristalinas no son diferentes. La globulina de la semilla del tabaco forma cristales cúbicos centrados en las caras, con una dimensión de la celda unidad de 12.3 nm y una densidad de 1.287 g cm^{-3}. Determinar la masa molar de la globulina.

21.19 (a) Cuando el titanio se transforma de una hcp a una cúbica centrada en el cuerpo, ¿se produce una expansión o una contracción? El radio atómico del titanio es 145.8 pm en hcp y 142.5 pm en bcc.

21.19 (b) Cuando el hierro se transforma de una hcp a una bcc, ¿se produce una expansión o una contracción? El radio atómico del hierro es 126 pm en hcp y 122 pm en bcc.

21.20 (a) En una síntesis de Patterson los puntos corresponden a las longitudes y direcciones de los vectores que unen los átomos en una celda unidad. Esbozar el patrón que se obtendría para una molécula aislada de BF_3 plana triangular.

21.20 (b) En una síntesis de Patterson los puntos corresponden a las longitudes y direcciones de los vectores que unen los átomos en una celda unidad. Esbozar el patrón que se obtendría para los átomos de C de una molécula aislada de benceno.

21.21 (a) ¿Qué velocidad deberían tener los neutrones para conseguir una longitud de onda de 50 pm?

21.21 (b) Calcular la longitud de onda de neutrones que han alcanzado el equilibrio térmico por colisión con un moderador a 300 K.

21.22 (a) ¿Qué diferencia de potencial aceleradora hay que aplicar a los electrones para generar un haz de 18 pm de longitud de onda?

21.22 (b) Calcular la longitud de onda de electrones que han sido acelerados mediante (a) 1.0 kV, (b) 10 kV y (c) 40 kV.

21.23 (a) A partir de la ecuación de Wierl predecir la posición del primer máximo y del primer mínimo de los patrones de difracción de neutrones y de electrones de la molécula de Cl_2, obtenidos con neutrones de 80 pm de longitud de onda y electrones de 4.0 pm de longitud de onda.

21.23 (b) A partir de la ecuación de Wierl predecir la posición del primer máximo y del primer mínimo de los patrones de difracción de neutrones y de electrones de la molécula de Br_2, obtenidos con neutrones de 78 pm de longitud de onda y electrones de 4.0 pm de longitud de onda.

Problemas

Problemas numéricos

21.1 En los albores de la aplicación de la cristalografía de rayos X había una necesidad acuciante de conocer las longitudes de onda de los rayos X. Una técnica consistía en la medida del ángulo de difracción a partir de una gradilla construida mecánicamente. Otro método era la estimación de la distancia interplanar a partir de la medida de la densidad del cristal. La densidad del NaCl es 2.17 g cm^{-3} y la reflexión (100) utilizando radiación Pd K_α se da a 6.0°. Calcular la longitud de onda de los rayos X.

21.2 El elemento polonio cristaliza en el sistema cúbico. Las reflexiones de Bragg, utilizando rayos X de 154 pm de longitud de onda, se obtienen a sen θ = 0.225, 0.316 y 0.388 y corresponden a los conjuntos de planos (100), (110) y (111). La separación entre las líneas sexta y séptima en el espectro de polvo es mayor que la existente entre la quinta y la sexta. La celda cúbica ¿es centrada en el cuerpo o en las caras? Calcular las dimensiones de la celda unidad.

21.3 Las dimensiones de la celda unidad del NaCl, KCl, NaBr y KBr, todos ellos cristalizando en redes cúbicas centradas en las caras, son 562.8 pm, 627.7 pm, 596.2 pm y 658.6 pm, respectivamente. En cada caso anión y catión están en contacto a través de una arista de la celda unidad. ¿Sustentan estos datos la idea de que los radios iónicos son constantes independientemente del contra-ion?

21.4 La Figura 21.47 muestra los patrones de difracción de polvo del (a) tungsteno y (b) cobre obtenidos con una cámara de 28.7 mm de radio. Ambos se han obtenido con rayos X de 154 pm de longitud de onda y las escalas aparecen en la figura. Identificar la celda unidad en cada caso y calcular el espaciado entre planos. Estimar el radio metálico del W y del Cu.

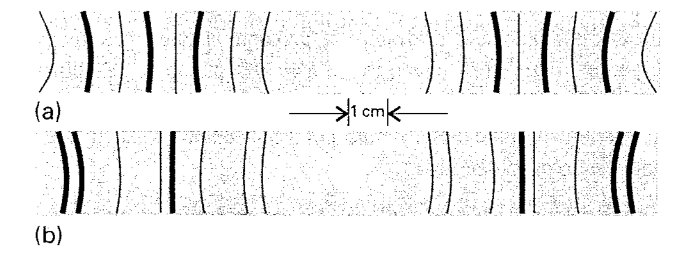


Fig. 21. 47

21.5 La plata elemento refleja rayos X de 154.18 pm de longitud de onda a los ángulos 19.076°, 22.171° y 32.256°. Sin embargo, no existen otras reflexiones a ángulos inferiores a los 33°. Suponiendo una celda unidad cúbica, determinar su tipo y dimensiones. Calcular la densidad de la plata.

21.6 Las perlas genuinas consisten en capas concéntricas de cristales de calcita ($CaCO_3$) en las que los ejes trigonales están orientados a lo largo de los radios. El núcleo de una perla cultivada es un trozo de madreperla al que se ha dado forma esférica mediante un torno y la ostra va depositando las capas concéntricas de calcita sobre esta semilla central. Sugerir un método de rayos X para distinguir una perla cultivada de una real.

21.7 En su libro *X-rays and crystal structures* (que empieza "Han transcurrido dos años desde que el doctor Laue concibió la idea . . .") los Bragg dan ejemplos sencillos de análisis por rayos X. Por ejemplo, citan que la reflexión a partir de los planos (100) del KCl tiene lugar a 5° 23', mientras que para el NaCl ocurre a 6° 0' con rayos X de la misma longitud de onda. Si la celda unidad del NaCl mide 564 pm, ¿cuánto mide la del KCl? Las densidades del KCl y del NaCl son 1.99 g cm^{-3} y 2.17 g cm^{-3}. ¿Sustentan estos valores el análisis de rayos X?

21.8 El volumen de una celda unidad monoclínica es $abc \operatorname{sen} \beta$. El naftaleno tiene una celda unidad monoclínica con dos moléculas por celda y sus lados guardan la relación 1.377 : 1 : 1.436. El ángulo β es de 122° 49' y la densidad del sólido es 1.152 g cm^{-3}. Calcular las dimensiones de la celda.

21.9 Calcular el coeficiente de expansión térmica del diamante sabiendo que, utilizando rayos X de 154.0562 pm, la reflexión (111) se desplaza desde 22° 2' 25" a 21° 57' 59" al calentar el cristal desde 100 K a 300 K.

21.10 Utilizar la ecuación de Wierl para predecir el aspecto del patrón de difracción de electrones del CCl_4 con una longitud del enlace C-Cl desconocida (hasta ahora), aunque sabiendo que tiene simetría tetraédrica. Considerar $f_{Cl} = 17f$ y $f_C = 6f$ y observar que $R(\text{Cl, Cl}) = (\frac{8}{3})^{1/2}R\,(\text{C, Cl})$. Representar $1/f^2$ frente a $x = sR(\text{C, Cl})$. En un experimento real utilizando electrones de 10. 0 keV la posición de los máximos es de 3° 10', 5° 22' y 7° 54' y la de los mínimos 1° 46', 4° 6', 6° 40' y 9° 10'. ¿Cuál es la longitud del enlace C-Cl en el CCl_4?

Problemas teóricos

21.11 Demostrar que la separación de los planos (*hkl*) de un cristal ortorrómbico de lados *a*, *b* y *c* viene dada por la Ec. 3.

21.12 Demostrar que el volumen de una celda unidad triclínica de lados *a*, *b* y *c* y ángulos α, β y γ es

$$V = abc\,(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)^{1/2}$$

Utilizar esta expresión para deducir las ecuaciones para las celdas unidad monoclínica y ortorrómbica. Para la deducción puede ser útil utilizar el resultado de análisis vectorial $V = \mathbf{a}\cdot\mathbf{b}\times\mathbf{c}$ y calcular inicialmente V^2.

21.13 Calcular la fracción de empaquetamiento de (a) una red cúbica primitiva, (b) una celda unidad bcc, (c) una celda unidad fcc.

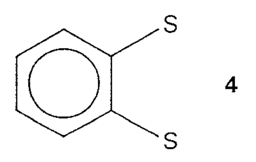
21.14 Las coordenadas de los cuatro átomos de I en la celda unidad del KIO_4 son (0, 0, 0), $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4})$. Demostrar que los átomos de I no contribuyen a la intensidad neta de la reflexión (114), mediante el cálculo de la fase de la reflexión del I en el factor de estructura.

21.15 Las coordenadas, en unidades de *a*, de los átomos A, con factor de dispersión f_A, en una red cúbica son (0, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1), (0, 1, 1), (1, 0, 0), (1, 1, 0), (1, 0, 1) y (1, 1, 1). Existe también un átomo B, con factor de dispersión f_B en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Calcular los factores de estructura F_{hkl} y predecir la forma del patrón de difracción de polvo cuando (a) $f_A = f$, $f_B = 0$, (b) $f_B = \frac{1}{2}f_A$ y (c) $f_A = f_B = f$.

Problemas adicionales propuestos por Carmen Giunta y Charles Trapp

21.16 B.A. Bovenzi y G.A. Pearse, Jr [*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (aceptado, 1997)] sintetizaron compuestos de coordinación del ligando tridentado piridina-2,6-diamidoxima ($C_7H_9N_5O_2$). Los compuestos, que ellos aislaron a partir de la reacción del ligando con $CuSO_4$ (aq), no contenían el catión complejo $[Cu(C_7H_9N_5O_2)_2]^{2+}$, tal como esparaban. En su lugar, el análisis mediante rayos X reveló la presencia de un polímero lineal de fórmula $[Cu(Cu(C_7H_9N_5O_2))(SO_4)\cdot 2H_2O]_n$ que parece que se enlaza mediante grupos sulfato. La celda unidad es monoclínica primitiva con a = 1.0427 nm, b = 0.8876 nm, c = 1.3777 nm y β = 93.254°. La densidad de los cristales es 2.024 g cm^{-3}. ¿Cuántas unidad monoméricas hay en cada celda unidad?

21.17 D. Sellmann, M.W. Wemple, W. Donaubauer y F.W. Heinemann [*Inorg. Chem* **36**, 1397 (1997)] describen la síntesis y reactividad de un nitrido de rutenio, $[N(C_4H_9)_4][Ru(N)(S_2C_6H_4)_2]$. El complejo aniónico de rutenio tiene dos ligandos 1,2-bencenoditiolato (**4**) en la base de una pirámide rectangular y el ligando nitrido en el vértice. Calcular la densidad másica del compuesto sabiendo que cristaliza en una celda unidad ortorrómbica con a = 3.6881 nm, b = 0.9402 nm y c = 1.7652 nm con ocho unidades fórmula por celda unidad. Si se reemplaza el rutenio por osmio se obtiene un compuesto con la misma estructura cristalina y una celda unidad cuyo volumen es menos de 1 % superior. Estimar la densidad del compuesto análogo con osmio.



4

21.18 P.G. Radaelli, M. Marezio, M. Perroux, S. De Brion, J.L. Tholence, Q. Huang y A. Santoro [*Science* **265**, 380 (1994)] establecen la síntesis y estructura de un material que se convierte en superconductor a temperaturas inferiores a 45 K. El compuesto está basado en un compuesto laminado $Hg_2Ba_2YCu_2O_{8-\delta}$, que tiene una celda unidad tetragonal con a = 0.38606 nm y c = 2.8915 nm; cada celda unidad contiene dos unidades fórmula. El compuesto se hace superconductor por el reemplazamiento parcial del Y por el Ca que va acompañado por un cambio en el volumen de la celda unidad de menos de un 1 %. Estimar el contenido en Ca, *x*, en un superconductor $Hg_2Ba_2Y_{1-x}Ca_xCu_2O_{7.55}$ sabiendo que la densidad del compuesto es de 7.651 g cm^{-3}.

21.19 El factor de dispersión de un átomo viene dado por la Ec. 7. En general, esta expresión es difícil de evaluar ya que requiere el conocimiento de $\rho(r)$ que a su vez requiere conocer la función de onda del átomo, no disponible en forma analítica simple, excepto para los átomos hidrogenoides. Deducir una expresión para el factor de dispersión de un átomo hidrogenoide de número atómico *Z* en su estado fundamental.

21.20 El diamante forma una red cúbica centrada en las caras con ocho átomos en la celda unidad. Hay un átomo en cada punto de la red y en los puntos desplazados $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ de cada punto de la red. Calcular el factor de estructura F_{hkl} del diamante. *Sugerencia:* ver Ejemplo 21.4.

21.21 Determinar las intensidades relativas de las reflexiones (100), (110) y (200) del CsCl mediante el cálculo de su factor de estructura. Considerar que los factores de dispersión atómica vienen dados por el número de electrones de los iones.



Propiedades eléctricas y magnéticas de las moléculas

Propiedades eléctricas

22.1 Momentos dipolares eléctricos permanente e inducido

22.2 Índice de refracción

Fuerzas intermoleculares

22.3 Interacciones entre dipolos

22.4 Interacciones repulsiva y total

22.5 Interacciones moleculares en haces

Propiedades magnéticas

22.6 Susceptibilidad magnética

22.7 Momento magnético permanente

22.8 Momentos magnéticos inducidos

Ideas clave

Lecturas adicionales

Ejercicios

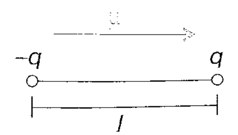
Problemas

En este capítulo examinaremos algunas de las propiedades eléctricas y magnéticas de las moléculas y las interpretaremos en función de su estructura electrónica. Entre las propiedades consideradas cabe destacar los momentos dipolares eléctricos, las polarizabilidades de las moléculas y otras relacionadas con éstas como los índices de refracción, la actividad óptica y las fuerzas intermoleculares. Todas estas propiedades reflejan hasta qué punto los núcleos de los átomos controlan los electrones en una molécula, haciendo que los electrones se acumulen en una determinada zona o permitiendo que respondan a los campos externos de una forma más o menos acentuada. Discutiremos también las propiedades magnéticas análogas, particularmente las magnetizabilidades y las susceptibilidades magnéticas de las moléculas, y veremos el origen de la distinción entre sustancias paramagnéticas y diamagnéticas.

Las propiedades eléctricas de las moléculas, y en menor grado las magnéticas, son responsables de muchas de las características de la materia. En las moléculas existen pequeñas distribuciones de carga no equilibrada que interaccionan entre sí y con campos aplicados externamente. Una consecuencia de esta interacción es la cohesión de las moléculas para formar las distintas fases de la materia. Estas interacciones son también importantes para entender las formas adoptadas por las macromoléculas biológicas y sintéticas, tal como se verá en el Capítulo 23.

Propiedades eléctricas

Muchas de las propiedades eléctricas de las moléculas se puede considerar que son el resultado de influencias competitivas, bien entre núcleos de diferente carga o bien entre un núcleo y un campo externo. La primera situación puede comportar la aparición de un momento dipolar eléctrico, mientras que la segunda se puede relacionar con propiedades tales como el índice de refracción o la actividad óptica.



1 Dipolo eléctrico

22.1 Momentos dipolares eléctricos permanente e inducido

Un **dipolo eléctrico** está formado dos cargas eléctricas q y $-q$ separadas una distancia R. Esta distribución de cargas se representa mediante un vector, el **momento dipolar eléctrico** $\boldsymbol{\mu}$, dirigido desde la carga negativa a la positiva (1).[1] El módulo de $\boldsymbol{\mu}$ es $\mu = qR$. Los módulos de los momentos dipolares se siguen dando normalmente en una unidad que no es del SI, el debye D, siendo[2]

$$1\ \text{D} = 3.335\,64 \times 10^{-30}\ \text{C m} \quad (1)$$

El momento dipolar de un par de cargas $+e$ y $-e$ separadas 100 pm es 1.6×10^{-29} C m, correspondiente a 4.8 D. Los momentos dipolares de las moléculas pequeñas son de alrededor de 1 D.

(a) Clases de sustancias

Una **molécula polar** es una molécula con un momento dipolar eléctrico permanente. El momento dipolar permanente es debido a las cargas parciales de los átomos de la molécula, generadas por diferencias de electronegatividad u otras características del enlace (Sección 14.7). Las moléculas no polares adquieren un momento dipolar inducido bajo la acción de un campo eléctrico, debido a la distorsión que el campo provoca en sus distribuciones electrónicas y posiciones nucleares; sin embargo, este momento inducido es temporal y desaparece cuando lo hace el campo externo. Las moléculas polares también ven modificados temporalmente sus momentos dipolares por la acción de un campo externo.

La **polarización** de una muestra, P, es la densidad de momento dipolar eléctrico, o sea, el momento dipolar eléctrico medio de las moléculas $\langle\mu\rangle$ multiplicado por la densidad numérica, $\mathcal{N}$:

$$P = \langle\mu\rangle\,\mathcal{N} \quad [2]$$

De ahora en adelante, nos referiremos a una muestra como a un **dieléctrico** cuando queramos indicar un medio no conductor polarizable.

En ausencia de campo eléctrico, la polarización de un fluido isotrópico es cero porque las moléculas adoptan orientaciones al azar y $\langle\mu\rangle = 0$. En presencia de un campo los dipolos se alinean parcialmente porque algunas orientaciones tienen menor energía que otras, resultando que la densidad de momento dipolar eléctrico es no nula. Además, como veremos posteriormente, existe una contribución adicional debida al momento dipolar inducido por el campo.

Un **sólido ferroeléctrico** es un sólido que tiene una polarización permanente debida a un desplazamiento cooperativo de algunos de sus átomos en una dirección determinada. Por ejemplo, por debajo de 120°C el titanato de bario, $BaTiO_3$, es un sólido eléctricamente normal con el ion Ti situado simétricamente en un octaedro de átomos de O. Sin embargo, por encima de 120°C el ion Ti se mueve unos 10 pm desde el centro del octaedro y cada celda unidad adquiere un momento dipolar que persiste incluso en ausencia de campo externo.

(b) Moléculas polares

El momento dipolar eléctrico de las moléculas de las que se puede obtener un espectro de rotación se mide utilizando el efecto Stark (Sección 16.5). En muchos casos no se puede utilizar la espectroscopia de microondas porque la muestra no es volátil, se descompone al vaporizarla o está formada por moléculas tan complejas que su espectro de rotación no se puede interpretar. En tales casos, el momento dipolar se puede obtener realizando medidas en muestras líquidas o sólidas, mediante un método que se describirá posteriormente.

1 En química elemental un dipolo eléctrico se representa mediante una flecha +⟶ añadida a la estructura de Lewis de la molécula, indicando con un + la parte positiva. Observar que la dirección de la flecha es opuesta a la de $\boldsymbol{\mu}$.

2 El factor de conversión es debido a la definición original del debye en unidades c.g.s.: 1 D es el momento dipolar de dos cargas iguales y opuestas de 1 u.e.c. separadas 1Å. El nombre de debye es debido a Peter Debye, un pionero en el estudio de los momentos dipolares de las moléculas.

Tabla 22.1* Momentos dipolares (μ) y volúmenes de polarizabilidad (α')

	μ/D	$\alpha'/(10^{-30}\ m^3)$
CCl_4	0	10.5
H_2	0	0.819
H_2O	1.85	1.48
HCl	1.08	2.63
HI	0.42	5.45

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos* al final del volumen.

Todas las moléculas diatómicas heteronucleares son polares, estando los valores usuales de μ comprendidos entre 1.08 D del HCl y 0.42 D del HI (Tabla 22.1). Una relación muy aproximada entre el momento dipolar y la diferencia de electronegatividades entre dos átomos, $\Delta\chi$, es:

$$\mu/D \approx \Delta\chi \tag{3}$$

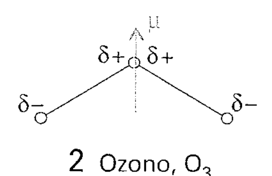
Normalmente, el átomo más electronegativo es el extremo negativo del dipolo pero existen excepciones, particularmente cuando están ocupados los orbitales antienlazantes.[3] Así, el momento dipolar del CO es muy pequeño (0.12 D) y el extremo negativo del dipolo está situado sobre el C, aunque el oxígeno es más electronegativo que el carbono.

La interpretación y predicción de los momentos dipolares eléctricos se hace aún más compleja si se tiene en cuenta el hecho de que una diferencia de radios atómicos puede provocar una densidad electrónica no equilibrada; en estos casos la densidad de carga es superior en la zona de solapamiento, que está situada más cerca del núcleo con menor radio (Fig. 21.1). Esta **contribución homopolar** al momento dipolar total se puede dar incluso sin que existan diferencias de electronegatividad entre los dos átomos.



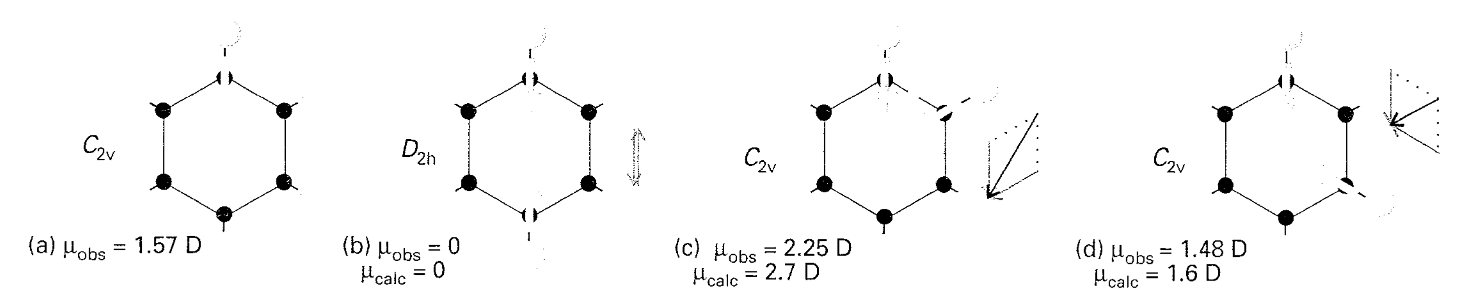
22.1 Una de las contribuciones al momento dipolar de una molécula es la carga no neutralizada que se genera al solaparse orbitales de diferente radio. Este diagrama muestra cómo la acumulación de carga genera una zona de carga negativa cerca del átomo más pequeño.

Una molécula poliatómica es no polar si cumple ciertos requisitos de simetría. En la Sección 15.3a vimos que una molécula es no polar si pertenece a un grupo puntual *D* o a alguno de los grupos puntuales cúbico o icosaédrico. Vimos también que el momento dipolar de una molécula polar con eje de simetría no puede ser perpendicular a dicho eje (por ejemplo, el momento dipolar del NH_3 es paralelo al eje molecular C_3). El criterio de simetría es más importante que el hecho de que los átomos de la molécula sean iguales o no. Así, la molécula triatómica homonuclear de O_3 (angular, con simetría C_{2v}) puede ser polar según los criterios de simetría y de hecho lo es, porque la densidad electrónica en el átomo de O central es diferente a la de los otros dos átomos. El momento dipolar de la molécula es paralelo al eje C_2 (2). La molécula triatómica heteronuclear de CO_2 (lineal, con simetría $D_{\infty h}$) debe ser no polar por la simetría, aunque los átomos de C y O tengan diferente electronegatividad. En la molécula de CO_2 los momentos dipolares asociados a cada enlace CO apuntan en direcciones opuestas y se anulan.



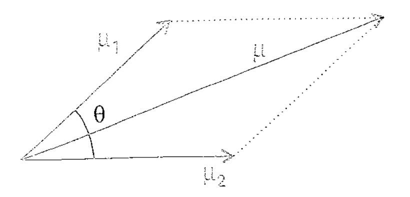
2 Ozono, O_3

En primera aproximación, el momento dipolar de una molécula poliatómica se puede descomponer en contribuciones de varios componentes (Fig. 21.2). Así, el 1,4-diclorobenceno es no polar debido a que los dos momentos opuestos, asociados a la presencia del átomo de Cl en puntos opuestos del anillo, se anulan (la molécula tiene simetría D_{2h} y, por tanto, es necesariamente no polar). El isómero 1,2-diclorobenceno (que tiene simetría C_{2v}, con el eje C_2 situado en la bisectriz del ángulo entre los dos enlaces CCl) tiene un momento dipolar que es aproximadamente igual a la resultante de dos momentos dipolares monoclorobenceno formando un ángulo de 60°. La técnica de adición de vectores se puede aplicar



22.2 Los momentos dipolares resultantes (gris) de los isómeros del diclorobenceno (de b a d) se pueden obtener en primera aproximación por adición vectorial de dos momentos dipolares del clorobenceno (1.57 D).

3 En la Sección 14.7 se remarcó que la mayor contribución a un orbital antienlazante proviene de los orbitales atómicos del átomo menos negativo. Por tanto, si un orbital antienlazante está ocupado debe haber tanta densidad electrónica en el átomo menos electronegativo que forzosamente el átomo debe tener una carga parcial negativa.



3 Adición de dipolos

con bastante éxito a otras series de moléculas relacionadas, de manera que la resultante de dos momentos dipolares que forman un ángulo θ entre ellos (3) se obtiene a partir de

$$\mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos\theta \qquad (4a)$$

Cuando los dos momentos son iguales, esta ecuación se simplifica a

$$\mu = 2\mu_1 \cos\tfrac{1}{2}\theta \qquad (4b)$$

En ausencia de un campo eléctrico que las oriente, el momento dipolar medio de las moléculas de un fluido es nulo. En presencia de un campo y a una temperatura T, el momento medio es no nulo y veremos en la *Justificación 22.1* que es igual a

$$\langle\mu_z\rangle = \frac{\mu^2\mathcal{E}}{3kT} \qquad (5)$$

siendo z la dirección del campo aplicado. Este momento no nulo se debe a que ciertas orientaciones del momento dipolar son energéticamente más favorables que otras.

Justificación 22.1

La probabilidad dp de que un dipolo tenga una orientación situada en el intervalo entre θ y θ + dθ viene dada por la distribución de Boltzmann (Sección 19.1c), que en este caso es

$$\mathrm{d}p = \frac{e^{-E(\theta)/kT}\,\mathrm{sen}\,\theta\,\mathrm{d}\theta}{\int_0^\pi e^{-E(\theta)/kT}\,\mathrm{sen}\,\theta\,\mathrm{d}\theta}$$

siendo $E(\theta)$ la energía del dipolo en el campo: $E(\theta) = -\mu\mathcal{E}\cos\theta$, con $0 \le \theta \le \pi$. Por tanto, el valor medio de la componente del momento dipolar paralela al campo eléctrico externo es

$$\langle\mu_z\rangle = \int \mu\cos\theta\,\mathrm{d}p = \mu\int\cos\theta\,\mathrm{d}p = \frac{\mu\int_0^\pi e^{x\cos\theta}\cos\theta\,\mathrm{sen}\,\theta\,\mathrm{d}\theta}{\int_0^\pi e^{x\cos\theta}\,\mathrm{sen}\,\theta\,\mathrm{d}\theta}$$

con $x = \mu\mathcal{E}/kT$. La integral adquiere una forma más simple si se hace el cambio $y = \cos\theta$ de manera que $\mathrm{d}y = -\mathrm{sen}\theta\,\mathrm{d}\theta$:

$$\langle\mu_z\rangle = \frac{\mu\int_{-1}^{1} y e^{xy}\,\mathrm{d}y}{\int_{-1}^{1} e^{xy}\,\mathrm{d}y}$$

En este momento utilizamos

$$\int_{-1}^{1} e^{xy}\,\mathrm{d}y = \frac{e^x - e^{-x}}{x} \qquad \int_{-1}^{1} y e^{xy}\,\mathrm{d}y = \frac{e^x + e^{-x}}{x} - \frac{e^x - e^{-x}}{x^2}$$

Combinando estas expresiones y utilizando un poco de álgebra se obtiene

$$\langle\mu_z\rangle = \mu\mathcal{L}(x) \qquad \mathcal{L}(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x} \qquad x = \frac{\mu\mathcal{E}}{kT} \qquad (6)$$

La función $\mathcal{L}(x)$ se denomina **función de Langevin.**

En la mayoría de los casos x es muy pequeño (por ejemplo, si μ = 1D y T = 300 K, x es superior a 0.01 sólo si el campo eléctrico es superior a 100 kV cm^{-1}, y la mayoría de las medidas se realizan con campos mucho menos intensos). Cuando $x \ll 1$, se puede hacer un desarrollo en serie de las exponenciales de la función de Langevin, de manera que el mayor término no nulo es

$$\mathcal{L}(x) = \tfrac{1}{3}x + \cdots \qquad (7)$$

Por tanto, el momento dipolar molecular medio viene dado por la Ec. 5.

(c) Momentos dipolares inducidos

Un campo eléctrico externo puede distorsionar una molécula además de alinear su momento dipolar eléctrico permanente. El **momento dipolar inducido**, μ^*, es proporcional a la intensidad del campo eléctrico $\mathcal{E}$ y escribiremos[4]

$$\mu^* = \alpha\mathcal{E} \tag{8}$$

La constante de proporcionalidad α es la **polarizabilidad** de la molécula. Para un campo eléctrico dado, cuanto mayor es la polarizabilidad, mayor es el momento dipolar inducido. Cuando el campo eléctrico es muy intenso (como en los rayos láser) el momento inducido no es estrictamente lineal con el campo, obteniéndose

$$\mu^* = \alpha\mathcal{E} + \tfrac{1}{2}\beta\mathcal{E}^2 + \cdots \tag{9}$$

El coeficiente β es la **hiperpolarizabilidad** de la molécula.

Las unidades de la polarizabilidad son (coulomb-metro)^2 por joule, $C^2\ m^2\ J^{-1}$. Tal colección de unidades no es práctica, de manera que α se suele expresar como el **volumen de polarizabilidad** α', utilizando la relación

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0} \tag{10}$$

siendo ε_0 la permitividad del vacío. Dado que las unidades de $4\pi\varepsilon_0$ son coulomb al cuadrado por joule y por metro, $C^2\ J^{-1}\ m^{-1}$, se deduce que α' tiene unidades de volumen (de ahí su nombre).[5] Los volúmenes de polarizabilidad tienen un orden de magnitud similar al de los volúmenes reales de las moléculas (del orden de $10^{-30}\ m^3$, 1 Å^3).

La Tabla 22.1 recoge algunos valores experimentales de volúmenes de polarizabilidad de moléculas. Tal como veremos en la *Justificación 22.2*, existe una correlación entre la separación HOMO-LUMO de átomos y moléculas y la polarizabilidad. Si la energía del LUMO es parecida a la del HOMO, la distribución eléctronica se puede distorsionar fácilmente y la polarizabilidad entonces es grande. Si el LUMO está muy por encima del HOMO, un campo externo no puede perturbar la distribución electrónica de una forma significativa y la polarizabilidad es baja. Las moléculas con una separación HOMO-LUMO pequeña suelen ser grandes, con muchos electrones.

Justificación 22.2

La expresión mecanocuántica para la polarizabilidad media es

$$\alpha = \tfrac{2}{3}\sum_n \frac{|\mu_{0n}{}^2|}{E_n - E_0} \tag{11}$$

donde μ_{0n} es el módulo del momento dipolar de la transición, o sea la integral

$$\boldsymbol{\mu}_{0n} = \int \psi_0^* \boldsymbol{\mu} \psi_n \, d\tau$$

siendo $\boldsymbol{\mu}$ el operador momento dipolar eléctrico. La integral es una medida de la magnitud del desplazamiento de la carga eléctrica cuando un electrón migra desde una función de onda ψ_0 a otra correspondiente a un estado excitado ψ_n. La suma se extiende a todos los estados excitados con energías E_n. La expresión para la polarizabilidad se puede deducir aproximando las energías excitadas a un valor medio ΔE (un indicador de la se-

4 Deberíamos utilizar magnitudes vectoriales y considerar la posibilidad de que los momentos dipolares inducidos no sea paralelos al campo externo; para una mayor simplicidad se discuten las polarizabilidades como magnitudes escalares.

5 Cuando se utilizan fuentes de datos antiguas, es útil darse cuenta de que los volúmenes de polarizabilidad tienen el mismo valor numérico que las "polarizabilidades" en unidades c.g.s. Así pues, se pueden usar directamente los valores tabulados como "polarizabilidades".

paración HOMO-LUMO) y suponiendo que el momento dipolar de la transición más importante es aproximadamente igual a la carga de un electrón multiplicada por el radio R de la molécula. Entonces

$$\alpha \approx \frac{2e^2R^2}{3\Delta E}$$

Esta expresión muestra que α aumenta con el tamaño de la molécula y con su facilidad para ser excitada (valor pequeño de ΔE).

Si se aproxima la energía de excitación a la energía necesaria para llevar un electrón desde una distancia R de una carga positiva hasta el infinito, se puede escribir $\Delta E \approx e^2/4\pi\varepsilon_0 R$. Si se sustituye esta expresión en la ecuación anterior, ambos lados se pueden dividir por $4\pi\varepsilon_0$ e, ignorando en esta aproximación el factor $\frac{2}{3}$, se obtiene $\alpha' \approx R^3$, que es del mismo orden de magnitud que el volumen molecular.

Para todas las moléculas, excepto las que pertenecen a los grupos cúbico e icosaédrico, la polarizabilidad depende de la orientación de la molécula respecto al campo. El volumen de polarizabilidad del benceno cuando se aplica el campo perperdicularmente al anillo es 12.3×10^{-30} m^3 y 6.7×10^{-30} m^3 cuando el campo se aplica en el plano del anillo. La anisotropía de la polarizabilidad determina si una molécula es rotacionalmente activa en Raman (Sección 16.7).

(d) Polarización a altas frecuencias

Cuando el campo externo cambia de dirección lentamente el momento dipolar permanente tiene tiempo de reorientarse (la molécula entera rota en una nueva dirección) y seguir al campo. Sin embargo, cuando la frecuencia del campo es alta, una molécula no puede cambiar de dirección lo suficientemente rápido como para seguir la dirección del campo externo y el momento dipolar deja de contribuir a la polarización de la muestra. Dado que una molécula en un fluido tarda alrededor de 1 ps en girar 1 radián, la pérdida de esta contribución se da cuando se hacen medidas a frecuencias superiores a 10^{11} Hz (en la región de microondas). Se dice que a tan altas frecuencias se pierde la **polarización por orientación**, que es la polarización debida a los momentos dipolares permanentes.

La siguiente contribución a la polarización que desaparece al aumentar la frecuencia es la **polarización por distorsión**, que es la debida a la distorsión de las posiciones de los núcleos provocada por un campo externo. El campo externo tensiona y flexiona la molécula y el momento dipolar varía de acuerdo con estas modificaciones. El tiempo necesario para tensionar una molécula es aproximadamente igual al inverso de la frecuencia de vibración molecular, de manera que la polarización por distorsión desaparece cuando la frecuencia de la radiación va aumentando hacia el infrarrojo. La desaparición de la polarización se produce en etapas: como se verá en la *Justificación 22.3*, cada etapa se da a medida que la frecuencia incidente alcanza el valor de un determinado modo de vibración.

Justificación 22.3

La expresión mecanocuántica para la polarizabilidad de una molécula en presencia de un campo externo que oscila a una frecuencia ω es

$$\alpha(\omega) = \frac{2}{3\hbar}\sum_n \frac{\omega_{n0}|\mu_{0n}|^2}{\omega_{n0}^2 - \omega^2} \qquad (12)$$

Las magnitudes de esta expresión (que es válida siempre que ω no sea similar a ω_{n0}) son las mismas que en la *Justificación 22.2*, con $\hbar\omega_{n0} = E_n - E_0$. Cuando $\omega \rightarrow 0$, esta ecua-

ción se reduce a la Ec. 11 para la polarizabilidad estática. A medida que ω aumenta (hasta ser mucho mayor que cualquier frecuencia de excitación de la molécula), la polarizabilidad se convierte en

$$\alpha(\omega) = -\frac{2}{3\hbar\omega^2}\sum_n \omega_{n0}|\mu_{0n}|^2 \rightarrow 0 \text{ cuando } \omega \rightarrow \infty$$

Esto significa que cuando la frecuencia incidente es mayor que cualquier frecuencia de excitación, la polarizabilidad es nula. Este argumento es aplicable a cualquier tipo de excitación, tanto vibracional como electrónica, y justifica la sucesiva disminución de la polarizabilidad al ir incrementando la frecuencia

---

A frecuencias más elevadas, en la región del visible, sólo los electrones son lo suficientemente móviles como para responder a los cambios de dirección del campo externo. La polarización restante es ahora enteramente debida a la distorsión de la distribución electrónica y se denomina **polarizabilidad electrónica.**

(e) Permitividades relativas

La energía potencial de interacción entre dos cargas q_1 y q_2 separadas una distancia r en el vacío es

$$V = \frac{q_1q_2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{13a}$$

Cuando las mismas cargas se hallan en otro medio (como el aire o un líquido) su energía potencial se convierte en

$$V = \frac{q_1q_2}{4\pi\varepsilon r} \tag{13b}$$

siendo ε la **permitividad** del medio. La permitividad se expresa normalmente en función de la **permitividad relativa,** ε_r, del medio (también denominada constante dieléctrica) que es adimensional:[6]

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \qquad [14]$$

La permitividad relativa puede tener una influencia muy importante sobre la magnitud de la interacción entre iones en disolución. Por ejemplo, la permitividad relativa del agua a 25°C es 78, de manera que la energía de interacción de Coulomb se reduce prácticamente en dos órdenes de magnitud respecto a su valor en el vacío. Algunas de las consecuencias de esta reducción en las disoluciones de electrolitos se analizaron en el Capítulo 10.

La permitividad relativa de una sustancia es grande si sus moléculas son polares o son altamente polarizables. La relación cuantitativa entre la permitividad relativa y las propiedades eléctricas de las moléculas se obtiene considerando la polarización de un medio y se expresa mediante la **ecuación de Debye:**

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{\rho P_m}{M} \tag{15}$$

6 La permitividad relativa de una sustancia se mide comparando la capacidad de un condensador con y sin la sustancia (C y C_0, respectivamente) y utilizando $\varepsilon_r = C/C_0$.

donde ρ es la densidad de la muestra, M es la masa molar de las moléculas y P_m es la **polarización molar**[7] que se define como

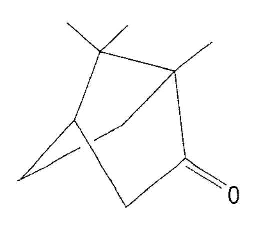
$$P_m = \frac{N_A}{3\varepsilon_0}\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right) \quad [16]$$

El término $\mu^2/3kT$ aparece al promediar a distintas temperaturas el momento dipolar eléctrico en presencia de un campo externo (Ec. 5). La expresión correspondiente sin la contribución del momento dipolar permanente se conoce como **ecuación de Clausius-Mossotti**:

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{\rho N_A \alpha}{3M\varepsilon_0} \quad (17)$$

La ecuación de Clausius-Mossotti se utiliza cuando el momento dipolar permanente no contribuye a la polarización, ya sea porque las moléculas son no polares o porque la frecuencia del campo externo es tan alta que las moléculas no se pueden orientar con la suficiente rapidez para seguir los cambios de dirección del campo.

Según la Ec. 16, la polarizabilidad y el momento dipolar permanente de las moléculas se pueden determinar midiendo ε_r a distintas temperaturas, calculando P_m y representándola frente $1/T$. La pendiente de la representación es $N_A\mu^2/9\varepsilon_0 k$ y su ordenada en el origen es $N_A\alpha/3\varepsilon_0$.



4 Alcanfor

Ejemplo 22.1 Determinación del momento dipolar y polarizabilidad

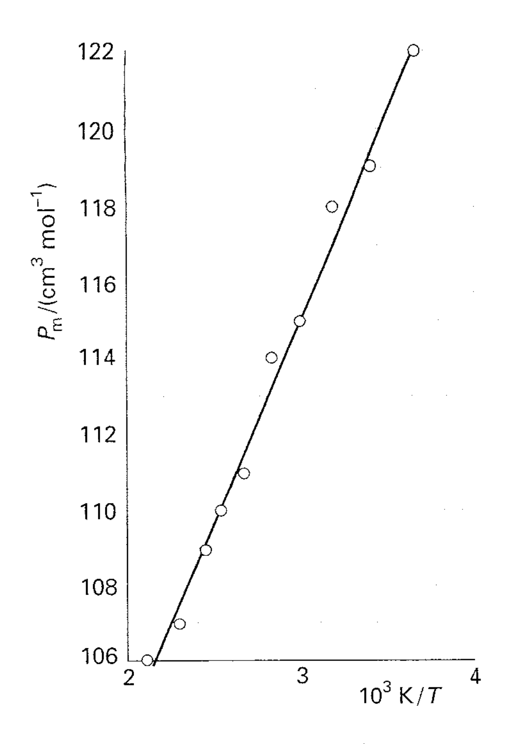
La siguiente tabla recoge las permitividades relativas del alcanfor (4) a diferentes temperaturas. Determinar el momento dipolar y el volumen de polarizabilidad de la molécula.



θ/°C	ρ/(g cm^{-3})	ε_r
0	0.99	12.5
20	0.99	11.4
40	0.99	10.8
60	0.99	10.0
80	0.99	9.50
100	0.99	8.90
120	0.97	8.10
140	0.96	7.60
160	0.95	7.11
200	0.91	6.21

Método Según la Ec. 15, para obtener P_m hay que calcular $(\varepsilon_r - 1)/(\varepsilon_r + 2)$ a cada temperatura y multiplicar por M/ρ. A continuación, según la Ec. 16, hay que representar P_m frente a $1/T$ y, de la recta obtenida, la ordenada en el origen es $N_A\alpha/3\varepsilon_0 = (4\pi N_A/3)\alpha'$ y la pendiente $N_A\mu^2/9\varepsilon_0 k$.

7 Polarización molar es un nombre poco afortunado pero tradicional para P_m, que tiene las dimensiones de volumen por mol. H. Looyenga [*Mol. Phys.* 9, 501 (1965)] sugirió que se obtiene una mejor descripción sustituyendo en las Ecs. 15 y 17 $(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)$ por $\varepsilon^{1/3} - 1$.



22.3 Representación de $P_m/(cm^3\ mol^{-1})$ frente a $(10^3\ K)/T$ utilizada en el Ejemplo 22.1 para determinar la polarizabilidad y momento dipolar del alcanfor.

Respuesta Para el alcanfor M = 152.23 g mol^{-1}. Utilizando todos los datos se construye la siguiente tabla:

θ/°C	$(10^3\ K)/T$	ε_r	$(\varepsilon_r - 1)/(\varepsilon_r + 2)$	$P_m/(cm^3\ mol^{-1})$
0	3.66	12.5	0.793	122
20	3.41	11.4	0.776	119
40	3.19	10.8	0.766	118
60	3.00	10.0	0.750	115
80	2.83	9.50	0.739	114
100	2.68	8.90	0.725	111
120	2.54	8.10	0.703	110
140	2.42	7.60	0.688	109
160	2.31	7.11	0.670	107
200	2.11	6.21	0.634	106

Los puntos están representados en la Figura 22.3. La ordenada en el origen es 82.7, de manera que $\alpha' = 3.3 \times 10^{-23}$ cm^3. La pendiente es 10.9 y, por tanto, $\mu = 4.46 \times 10^{-30}$ C m, correspondiente a 1.34 D.

Comentario Dado que la ecuación de Debye es aplicable a moléculas con libertad de rotación, los datos muestran que el alcanfor, que funde a 175°C, está rotando incluso en fase sólida. Se trata de una molécula aproximadamente esférica.

Autoevaluación 22.1 La permitividad relativa del clorobenceno a 20°C es 5.71 y a 25°C es 5.62. Suponiendo densidad constante (1.11 g cm^{-3}), estimar su volumen de polarizabilidad y momento dipolar.

[1.4×10^{-23} cm^3, 1.2 D]

22.2 Índice de refracción

Una de las propiedades ópticas de la materia que en este momento estamos en disposición de explicar es la capacidad que tiene un prisma de descomponer la luz en sus colores. Este efecto depende del **índice de refracción** del medio, n_r, que es la relación entre la velocidad de la luz en el vacío, c, y su velocidad en el medio, c':

$$n_r = \frac{c}{c'} \qquad [18]$$

A partir de las ecuaciones de Maxwell[8] se deduce que el índice de refracción a una frecuencia determinada (visible o ultravioleta) está relacionado con la permitividad del medio a dicha frecuencia mediante

$$n_r = \varepsilon_r^{1/2} \qquad (19)$$

Por tanto, la polarización molar, P_m, y la polarizabilidad, α, se pueden determinar a las frecuencias características de la luz visible (alrededor de 10^{15} a 10^{16} Hz) midiendo el índice de refracción de la muestra (Tabla 22.2) y utilizando la ecuación de Clausius-Mossotti.

La relación entre el índice de refracción y la polarizabilidad molecular se puede visualizar suponiendo que la propagación de la luz a través del medio tiene lugar porque la luz incidente induce un momento dipolar oscilante que irradia luz a la misma frecuencia. Este proceso genera una radiación ligeramente retardada y, por tanto, se propaga más lentamente a través del medio que en el vacío. Los fotones de la luz de alta frecuencia transportan más

Tabla 22.2* Índices de refracción (a diferentes longitudes de onda de la luz) relativos al aire a 20°C

	434 nm	589 nm	656 nm
C_6H_6 (l)	1.524	1.501	1.497
CS_2 (l)	1.675	1.628	1.618
H_2O (l)	1.340	1.333	1.331
KI (s)	1.704	1.666	1.658

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos*.

8 Las ecuaciones de Maxwell describen las propiedades de la radiación electromagnética, no consideradas en este texto; ver *Lecturas adicionales*.

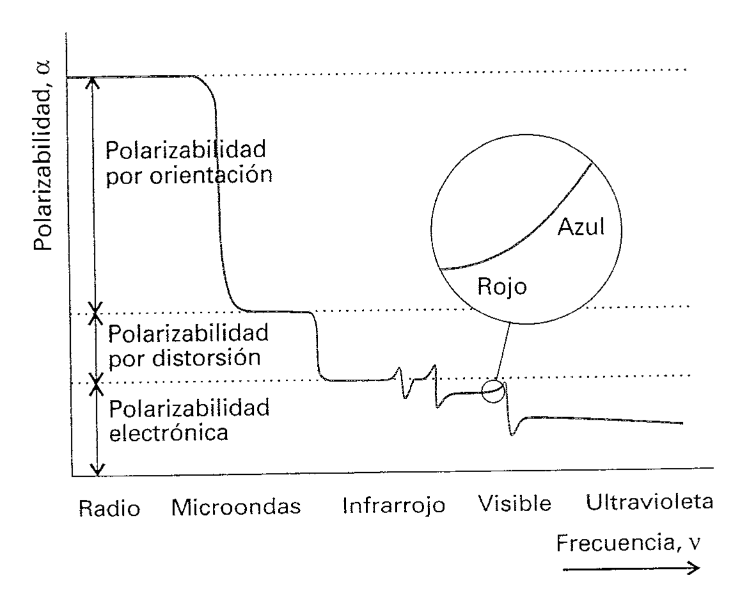
energía que los de baja frecuencia, de manera que pueden distorsionar las distribuciones electrónicas de las moléculas de una forma más efectiva. Por tanto, suponiendo que los modos de movimiento con baja frecuencia no contribuyen, cabe esperar que tanto las polarizabilidades electrónicas de las moléculas como los índices de refracción aumenten a medida que la frecuencia incidente se acerca a una frecuencia de absorción. Esta dependencia con la frecuencia es el origen de la dispersión de la luz blanca mediante un prisma: el índice de refracción es mayor para la luz azul que para la roja y por ello los rayos azules se desvían más que los rojos. El término **dispersión** está basado en este fenómeno y se utiliza para expresar la variación del índice de refracción, o de cualquier otra propiedad, con la frecuencia. La Figura 22.4 muestra la dispersión típica de la polarizabilidad de una muestra.

El concepto de índice de refracción está íntimamente relacionado con la actividad óptica. Una sustancia **ópticamente activa** es aquella que rota el plano de rotación de la luz polarizada en un plano. Como veremos en la *Justificación 22.4*, la rotación es debida a la diferencia entre los índices de refracción de la luz polarizada circularmente hacia la derecha y hacia la izquierda, n_D y n_I, respectivamente. Por convenio, para la luz polarizada circularmente hacia la derecha, el vector eléctrico rota en el sentido de las agujas del reloj desde el punto de vista de un observador situado frente al haz incidente (Fig. 22.5). Una muestra en la que estos índices de refracción son distintos se dice que tiene **birrefringencia circular**.

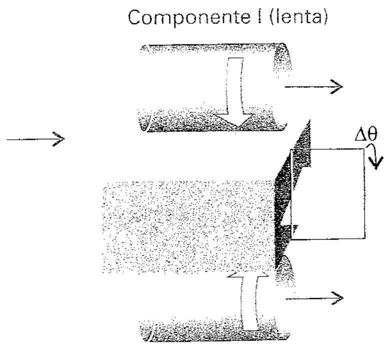
Justificación 22.4

Antes de entrar en el medio, el haz está polarizado en un plano (esto es, el campo eléctrico oscila en un plano que contiene la dirección de propagación). Se puede suponer que este haz está formado por la superposición de dos componentes polarizadas circularmente que rotan en sentidos opuestos (Fig. 22.6). Al entrar en el medio, si los índices de refracción para ambas componentes son distintos, una componente se propaga más rápido que la otra. Si la muestra tiene una longitud l, la diferencia entre los tiempos de paso es

$$\Delta t = \frac{l}{c_D} - \frac{l}{c_I}$$



22.4 Forma general de variación de la polarizabilidad con la frecuencia del campo externo. Obsérvese la considerable reducción de la polarizabilidad cuando el campo invierte la dirección tan rápidamente que las moléculas polares no se pueden reorientar lo suficientemente rápido como para seguirlo. La ampliación muestra la variación de la polarizabilidad electrónica en la región del visible cercana a una excitación electrónica de la molécula.



22.5 La luz linealmente polarizada penetrando en una muestra (desde la izquierda) se puede visualizar como la superposición de dos componentes polarizadas circularmente (representadas por los dos cilindros que, realmente, están superpuestos a la muestra) con una relación de fases determinada. Si una componente se propaga en el medio más rápidamente que la otra, cuando salen su relación de fases ha cambiado y la resultante es una luz polarizada en un plano rotado $\Delta\theta$ respecto a su orientación original.

siendo c_D y c_I las velocidades de las dos componentes en el medio. En función de los índices de refracción, esta diferencia es

$$\Delta t = (n_D - n_I)\,\frac{l}{c}$$

Por tanto, la diferencia de fase entre las dos componentes cuando salen de la muestra es

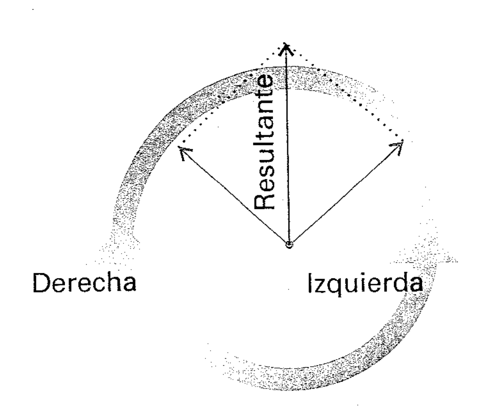
$$\Delta\theta = 2\pi\nu\Delta t = \frac{2\pi c\Delta t}{\lambda} = (n_D - n_I) \times \frac{2\pi l}{\lambda}$$

siendo λ la longitud de onda de la luz. A la salida, los dos vectores eléctricos tienen una diferencia de fase distinta de la que tenían inicialmente, por lo que su superposición genera un haz polarizado en un plano que ha rotado un ángulo $\Delta\theta$ respecto al plano del haz incidente. Por tanto, el ángulo de rotación óptica es proporcional a la diferencia entre los índices de refracción, $n_D - n_I$.

Para explicar por qué los índices de refracción dependen del sentido de rotación de la luz hay que examinar por qué las polarizabilidades dependen de este sentido de rotación. Una posible interpretación es que, si una molécula tiene una estructura helicoidal (incluyendo, si la molécula es pequeña, cualquier estructura que se pueda considerar como un fragmento de hélice) su polarizabilidad dependerá de si el campo eléctrico incidente rota o no en el mismo sentido que la hélice. Las moléculas con estructura helicoidal son quirales, que es la condición para la existencia de actividad óptica discutida en la Sección 15.3b.

El ángulo de la rotación óptica depende de la frecuencia de la radiación, denominándose a esta dependencia **dispersión óptica rotatoria** (ORD). La variación es debida a las dispersiones individuales de las polarizabilidades (y de los índices de refracción) para la luz polarizada circularmente a la derecha y a la izquierda, y se puede utilizar para estudiar la estereoquímica de las moléculas.

Asociada a la diferencia entre dos índices de refracción (la birrefringencia circular del medio) existe una diferencia entre las intensidades de absorción para la luz polarizada circularmente a la derecha y a la izquiersda, I_D e I_I, respectivamente. Esta diferencia se conoce como **dicroísmo circular** (CD). El espectro CD de una muestra es la representación de $I_I - I_D$ frente a la frecuencia de la radiación. El dicroísmo circular es particularmente útil para determinar la configuración absoluta de los complejos de metales *d*, dado que complejos con geometría similar conducen a espectros CD con características parecidas.



22.6 La superposición de la Fig. 22.5 tal como la vería un observador situado frente al haz incidente.

Fuerzas intermoleculares

Las **fuerzas de van der Waals** son interacciones entre moléculas que prácticamente no perturban su identidad química. De este tipo son las interacciones existentes entre cargas parciales de moléculas polares o las interacciones repulsivas que evitan el colapso de la materia a las densidades nucleares. Las interacciones repulsivas surgen de las repulsiones de Coulomb y, de forma indirecta, del principio de Pauli o de la exclusión de los electrones de las zonas del espacio donde se solapan los orbitales de especies vecinas. En esta sección consideraremos las fuerzas atractivas entre moléculas y las relacionaremos con las propiedades eléctricas tratadas en la Sección 22.1.

22.3 Interacciones entre dipolos

La mayoría de las discusiones de esta sección están basadas en la energía potencial de Coulomb de interacción entre dos cargas (Ec. 13*a*). Esta expresión es fácil de adaptar para obtener la energía potencial entre una carga y un dipolo y extenderla a la interacción entre dos dipolos.

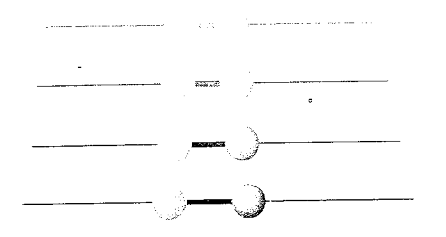
22.7 La energía potencial de interacción entre un dipolo y una carga puntual es la suma de la repulsión entre cargas del mismo signo y la atracción entre cargas de signo contrario. Para un dipolo puntual, $l \ll r$.

(a) Energía potencial de interacción

En la *Justificación 22.5* veremos que la energía potencial de interacción entre un dipolo puntual $\mu_1 = q_1 l$ y la carga puntual q_2 situados según muestra la Figura 22.7 es

$$V = -\frac{\mu_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \qquad (20)$$

Con μ en coulombs-metro, q_2 en coulombs y r en metros, V se obtiene en joules. Un **dipolo puntual** es aquel en el que la separación entre las cargas es mucho más pequeña que la distancia desde la que se observa el dipolo, $l \ll r$. Cuando la carga puntual está situada a un ángulo θ respecto al eje del dipolo hay que multiplicar esta expresión por cos θ. La energía potencial tiende a cero (valor correspondiente a la separación infinita) más rápidamente (según $1/r^2$) que la energía entre dos cargas puntuales (que varía según $1/r$) porque, desde el punto de vista de la carga, a medida que aumenta la distancia r las cargas parciales del dipolo parecen mezclarse y anularse (Fig. 22.8).



22.8 Existen dos contribuciones a la disminución del campo eléctrico de un dipolo (aquí visto lateralmente) con la distancia. El potencial de las cargas disminuye (se indica mediante una intensidad decreciente) y las dos cargas parecen mezclarse, de manera que el efecto combinado se aproxima a cero más rápidamente de lo que lo haría con sólo el efecto de la distancia.

Justificación 22.5

La suma de las energías potenciales de repulsión entre cargas del mismo signo y de atracción entre cargas opuestas en la posición mostrada en la Figura 22.7 es

$$V = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{q_1 q_2}{r - \frac{1}{2}l} + \frac{q_1 q_2}{r + \frac{1}{2}l}\right)$$

Dado que para un dipolo puntual $l \ll r$, esta expresión se puede simplificar a

$$V = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0 r}\left(-\frac{1}{1 - x} + \frac{1}{1 + x}\right)$$

donde $x = l/2r$. Si hacemos un desarrollo en x utilizando

$$\frac{1}{1 + x} = 1 - x + x^2 - \cdots \qquad \frac{1}{1 - x} = 1 + x + x^2 + \cdots$$

y manteniendo sólo los primeros términos que no se anulan,

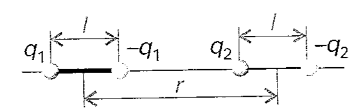
$$V = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0 r}\{-(1 + x + \cdots) + (1 - x + \cdots)\}$$

$$\approx -\frac{2xq_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{q_1 q_2 l}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

Con $\mu_1 = q_1 l$, esta expresión se convierte en la Ec. 20.

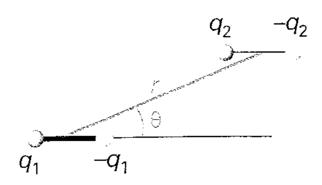
Ejemplo 22.2 Cálculo de la energía de interacción entre dos dipolos

Calcular la energía de interacción entre dos dipolos separados una distancia r, dispuestos según muestra la Figura 22.9.

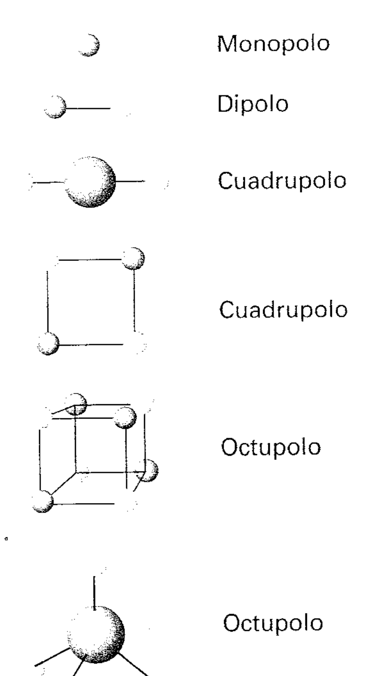


22.9 La energía potencial de interacción entre dos dipolos es la suma de las repulsiones entre cargas del mismo signo y las atracciones entre cargas opuestas. En esta figura se muestra una disposición colineal de los dipolos.

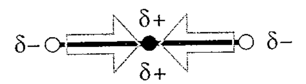
Método Procederemos de la misma manera que en la *Justificación 22.5*, pero ahora la energía total de interacción es la suma de cuatro términos: dos atracciones entre cargas opuestas, que contribuyen con términos negativos, y dos repulsiones entre cargas iguales que contribuyen con términos positivos.



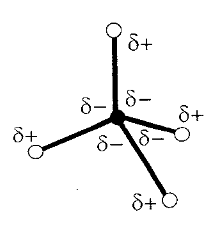
22.10 Una disposición paralela de dipolos eléctricos.



22.11 Redes típicas de carga correspondientes a multipolos eléctricos. El campo generado por una distribución finita y arbitraria de cargas se puede expresar como la superposición de los campos generados por una superposición de multipolos.



5 Dióxido de carbono



6 Metano

Respuesta La suma de las cuatro contribuciones es

$$V = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{q_1q_2}{r+l} + \frac{q_1q_2}{r} + \frac{q_1q_2}{r} - \frac{q_1q_2}{r-l}\right)$$

$$= -\frac{q_1q_2}{4\pi\varepsilon_0 r}\left(\frac{1}{1+x} - 2 + \frac{1}{1-x}\right)$$

con $x = l/r$. Como antes, se hace un desarrollo en x y se retiene el primer término no nulo, que es $2x^2$. La expresión resultante es

$$V = -\frac{2x^2q_1q_2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Por tanto, dado que $\mu_1 = q_1l$ y $\mu_2 = q_2l$, la energía potencial de interacción en las posiciones de la Figura 22.9 es

$$V = -\frac{2\mu_1\mu_2}{4\pi\varepsilon_0 r^3}$$

Comentario Obsérvese que la energía de interacción se aproxima a cero (según $1/r^3$) más rápidamente que en el caso anterior: a distancias grandes, las dos entidades que interaccionan parecen neutras.

Autoevaluación 22.2 Deducir una expresión para la energía potencial cuando los dipolos están tal como muestra la Figura 22.10.

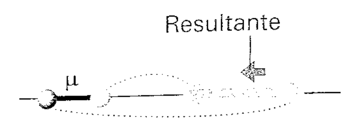
[$V = (\mu_1\mu_2/4\pi\varepsilon_0 r^3)\,(1 - 3\cos^2\theta)$]

La Tabla 22.3 recoge las diferentes expresiones para la interacción entre cargas y dipolos. Es bastante fácil extender estas ecuaciones para obtener las expresiones de la energía de interacción de **multipolos** o redes de cargas puntuales (Fig. 22.11). Específicamente, un **multipolo de orden *n*** es una red de cargas puntuales con un momento *n*-polar, pero sin un momento inferior. Así, un monopolo es una carga puntual y el momento monopolar es lo que normalmente llamamos carga total. Tal como hemos visto, un dipolo es una red de cargas que no tiene momento monopolar (no hay carga neta). Un cuadrupolo consiste en una red de cargas puntuales que no tiene ni carga neta ni momento dipolar [como para las moléculas de CO_2 (5)]. Un octupolo consiste en una red de cargas puntuales que suman cero y que no tiene ni momento dipolar ni cuadrupolar [como para las moléculas de CH_4 (6)]. La característica que hay que recordar es que la energía de interacción disminuye tan-

Tabla 22.3 Energías potenciales de interacción multipolar

Tipo de interacción	Dependencia de la energía potencial con la distancia	Energía típica/ (kJ mol⁻¹)	Comentario
Ion-ion	$1/r$	250	Sólo entre iones
Ion-dipolo	$1/r^2$	15	
Dipolo-dipolo	$1/r^3$	2	Entre moléculas polares estacionarias
	$1/r^6$	0.6	Entre moléculas polares en rotación
London (dispersión)	$1/r^6$	2	Entre todo tipo de moléculas

La energía usual de un enlace de hidrógeno A–H···B es de 20 kJ mol^{-1} y se da para A, B = N, O o F.



22.12 El campo eléctrico de un dipolo es la suma de los campos opuestos generados por las cargas positiva y negativa, cada uno de ellos proporcional a $1/r^2$. La suma, el campo neto, es proporcional a $1/r^3$.

to más rápidamente cuanto mayor es el orden del multipolo. Para la interacción entre dos multipolos de orden n la energía potencial varía con la distancia según

$$V \propto \frac{1}{r^{n+m-1}} \tag{21}$$

La razón para esta disminución tan acusada es la misma que la planteada anteriormente: la red de cargas parece neutralizarse más rápidamente con la distancia cuanto mayor es el número de cargas presentes en el multipolo. Obsérvese que una molécula determinada puede tener una distribución de cargas correspondiente a la superposición de diferentes multipolos.

(b) El campo eléctrico

El mismo argumento utilizado para deducir la expresión de la energía potencial se puede emplear para establecer la dependencia con la distancia de la intensidad del campo eléctrico generado por un dipolo. Necesitaremos esta expresión para calcular el momento dipolar inducido por una molécula en otra.

El punto de partida para el cálculo es la intensidad del campo eléctrico generado por una carga puntual:[9]

$$\mathcal{E} = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \tag{22}$$

El campo generado por un dipolo es la suma de los generados por cada carga parcial. Para el dipolo puntual de la Figura 22.12, el mismo procedimiento utilizado anteriormente para la energía potencial conduce a la expresión

$$\mathcal{E} = \frac{2\mu}{4\pi\varepsilon_0 r^3} \tag{23}$$

El campo eléctrico de un multipolo (en este caso un dipolo) disminuye más rápidamente con la distancia (según $1/r^3$ para un dipolo) que el de un monopolo (una carga puntual).

(c) Interacciones dipolo-dipolo

La energía potencial de interacción entre dos moléculas polares es una función compleja de su orientación relativa. Cuando los dos dipolos son paralelos (como en la Figura 22.10) la energía potencial es simplemente

$$V = \frac{\mu_1\mu_2 f(\theta)}{4\pi\varepsilon_0 r^3} \qquad f(\theta) = 1 - 3\cos^2\theta \tag{24}$$

Esta expresión es aplicable a moléculas polares en un sólido, con una orientación fija y paralela.

En un fluido las moléculas rotan libremente y el promedio de las interacciones entre los dipolos es cero, ya que f cambia de signo con la orientación y su valor medio es cero. Físicamente, las cargas parciales del mismo signo de dos moléculas con rotación libre están tan cerca como las cargas opuestas, de manera que las repulsiones entre las primeras se anulan con las atracciones entre las segundas.

La energía de interacción entre dos dipolos que rotan *libremente* es cero. Sin embargo, debido a que la energía potencial mutua depende de su orientación relativa, de hecho, las moléculas no rotan de una forma completamente libre, ni siquiera en un gas. Las orientaciones con menor energía están ligeramente más favorecidas y, por tanto, existe una inter-

9 El campo eléctrico es, en realidad, un vector y no se pueden sumar y restar estas magnitudes sin tener en cuenta las direcciones de los campos. En el caso considerado no será una complicación dado que las dos cargas de los dipolos serán colineales, generando campos de la misma dirección. Sin embargo, hay que ser cuidadoso con otras disposiciones más generales de las cargas.

acción media no nula entre moléculas polares. En la *Justificación 22.6* veremos que la energía potencial media de dos moléculas en rotación separadas una distancia r es

$$\langle V \rangle = -\frac{C}{r^6} \qquad C = \frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\varepsilon_0)^2kT} \tag{25}$$

Esta expresión describe la **interacción de Keesom.**

Justificación 22.6

El cálculo detallado de la energía de interacción de Keesom es bastante complejo, pero la forma de la expresión final se puede deducir de una forma bastante simple. En primer lugar, sabemos que la energía de interacción media entre dos moléculas polares en rotación y separadas una distancia determinada r, viene dada por

$$\langle V \rangle = \frac{\mu_1\mu_2\langle f \rangle}{4\pi\varepsilon_0 r^3}$$

donde $\langle f \rangle$ incluye ahora un factor de ponderación en el promedio que es igual a la probabilidad de que una partícula adopte una determinada orientación. Esta probabilidad viene dada por la distribución de Boltzmann $p \propto e^{-E/kT}$, interpretando E como la energía potencial de interacción entre dos dipolos con esta orientación. Luego,

$$p \propto e^{-V/kT} \qquad V = \frac{\mu_1\mu_2 f}{4\pi\varepsilon_0 r^3}$$

Cuando la energía potencial de interacción entre los dos dipolos es mucho menor que la energía debida al movimiento térmico, $V \ll kT$, se puede hacer un desarrollo de la exponencial en p y reterner sólo los dos primeros términos:

$$p \propto 1 - \frac{V}{kT} + \cdots$$

Por tanto, el valor medio ponderado de f es

$$\langle f \rangle \propto \langle f \rangle_0 - \frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\varepsilon_0 kTr^3}\langle f^2 \rangle_0 \cdots$$

donde $\langle \cdots \rangle_0$ indica un promedio esférico no ponderado. El valor medio de f es cero y el primer término es nulo, pero el valor de f^2 no es cero ya que f^2 es positivo para todas las orientaciones, de manera que

$$\langle V \rangle = -\frac{\mu_1^2\mu_2^2\langle f^2 \rangle_0}{(4\pi\varepsilon_0)^2kTr^6}$$

Cabe esperar que el valor medio $\langle f^2 \rangle_0$ sea cercano a 1 (ya que f^2 está entre 0 y 4) y, de hecho, resulta ser $\frac{2}{3}$ si el cálculo se realiza correctamente. Este resultado final es el expuesto en la Ec. 25.

Las características importantes de la Ec. 25 son su signo negativo (la interacción media es atractiva), la dependencia de la energía de interacción media con el inverso de la sexta potencia de la distancia y su dependencia inversa con la temperatura. Este último hecho refleja que, a elevadas temperaturas, la mayor agitación térmica supera la tendencia a la orientación de los dipolos. La potencia sexta aparece debido a la dependencia con $1/r^3$ de la energía potencial de interacción que se pondera con la energía en el término de Boltzmann, el cual , a su vez, también es proporcional al inverso de la separación al cubo.

A 25°C la energía de interacción media entre pares de moléculas con μ = 1 D y separadas 0.5 nm es del orden de –0.07 kJ mol^{-1}, valor que hay que comparar con la energía ciné-

tica molar media $\frac{3}{2}RT = 3.7$ kJ mol^{-1} a la misma temperatura. La energía de interacción es mucho más pequeña que las energías implicadas en la formación y rotura de los enlaces químicos.

(d) Interacciones dipolo-dipolo inducido

Una molécula polar con un momento dipolar μ_1 puede inducir un dipolo μ_2^* en una molécula polarizable vecina. El dipolo inducido interacciona con el dipolo permanente de la primera molécula y los dos se atraen mutuamente. En la *Justificación 22.7* veremos que la energía de interacción media para una separación r entre las moléculas es[10]

$$V = -\frac{C}{r^6} \qquad C = \frac{\mu_1^2\alpha_2'}{\pi\varepsilon_0} \tag{26}$$

siendo α_2' el volumen de polarizabilidad de la molécula 2 y μ_1 el momento dipolar permanente de la molécula 1.

Justificación 22.7

La energía de interacción entre un dipolo permanente μ_1 y un dipolo inducido μ_2^* se obtuvo en el Ejemplo 22.2:

$$V = -\frac{2\mu_1\mu_2^*}{4\pi\varepsilon_0 r^3}$$

El momento dipolar inducido depende del campo generado por la molécula polar y, por tanto, de la separación entre las moléculas. Puesto que se puede escribir $\mu_2^* = \alpha_2\mathcal{E}$, donde α_2 es la polarizabilidad de la molécula 2 y $\mathcal{E}$ la intensidad del campo generado por la molécula 1 (la molécula polar), la energía potencial es:

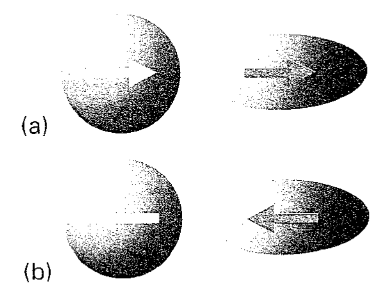
$$V = -\frac{2\mu_1\alpha_2\mathcal{E}}{4\pi\varepsilon_0 r^3}$$

El campo eléctrico generado por la molécula polar viene dado por la Ec. 23, de manera que

$$V = -\left(\frac{2\mu_1\alpha_2}{4\pi\varepsilon_0 r^3}\right)\left(\frac{2\mu_1}{4\pi\varepsilon_0 r^3}\right) = -\frac{4\mu_1^2\alpha_2}{(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6}$$

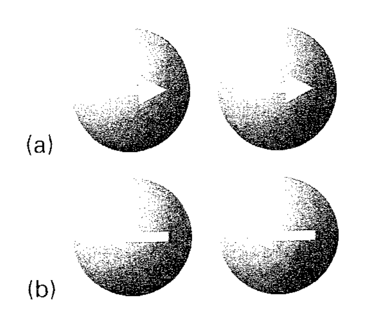
Dado que el dipolo inducido sigue la dirección del dipolo inductor (Fig. 22.13), no es necesario considerar los efectos del movimiento térmico: ambos dipolos están alineados por muy rápido que sea el giro de las moléculas. Por tanto, la energía de interacción tiene aproximadamente este valor para cualquier orientación. Esta expresión se convierte en la Ec. 26 sustituyendo $\alpha_2' = \alpha_2/4\pi\varepsilon_0$.

La energía de interacción dipolo-dipolo inducido es independiente de la temperatura porque el movimiento térmico no tiene el efecto de promediar procesos. Además, al igual que para la interacción dipolo-dipolo, la energía potencial depende de $1/r^6$: esta dependencia con la distancia es debida a la dependencia con $1/r^3$ del campo (y, por tanto, de la magnitud del dipolo inducido) y a la dependencia con $1/r^3$ de la energía potencial de interacción entre los dipolos permanente e inducido. Para una molécula con $\mu = 1$ D (como el HCl) próxima a una molécula con volumen de polarizabilidad $\alpha' = 10 \times 10^{-30}$ m^3 (tal como el benceno, Tabla 22.1), la energía de interacción media es de unos -0.8 kJ mol^{-1} para una separación de 0.3 nm.



22.13 (a) Una molécula polar (flecha verde) puede inducir un dipolo (flecha blanca) en una molécula no polar y (b) la orientación de la segunda molécula es la misma que la de la primera, de manera que el promedio de la interacción es no nulo.

10 Obsérvese que la C de esta expresión es diferente a la de de Ec. 25 y otras utilizadas posteriormente: utilizamos el mismo símbolo en C/r^6 para enfatizar la similitud de forma en cada expresión.



22.14 (a) En la dispersión de interacción un dipolo instantáneo de una molécula induce un dipolo en otra y los dos dipolos interaccionan para disminuir la energía. (b) Los dos dipolos instantáneos están correlacionados y, aunque en un determinado instante tengan orientaciones distintas, el promedio de la interacción no es nulo.

(e) Interacciones dipolo inducido-dipolo inducido

Las moléculas no polares (incluyendo átomos con capas cerradas como el Ar) se atraen entre ellas aunque ninguna de ellas posea un momento dipolar permanente. La evidencia experimental de la existencia de tales interacciones se encuentra en la formación de fases condensadas de sustancias no polares, como la condensación del hidrógeno o del argón a bajas temperaturas o en el hecho de que el benceno sea líquido a temperatura ambiente.

La interacción entre moléculas no polares es debida a los dipolos transitorios que todas las moléculas tienen como resultado de las fluctuaciones de las posiciones instantáneas de los electrones. Para apreciar el origen de la interacción, supongamos que los electrones de una molécula fluctúan hacia una configuración que genera en la molécula un momento dipolar instantáneo μ_1^*. Este dipolo genera un campo eléctrico que polariza la otra molécula y le induce un momento dipolar μ_2^*. Los dos dipolos se atraen y la energía potencial del par disminuye. Aunque la primera molécula seguirá cambiando el tamaño y dirección de su dipolo, la distribución electrónica de la segunda molécula la seguirá, de manera que los dos dipolos tienen una dirección correlacionada (Fig. 22.14). A causa de esta correlación, el promedio de la atracción entre los dos dipolos es no nulo y genera una interacción dipolo inducido-dipolo inducido. Esta interacción se conoce como **interacción de dispersión** o **interacción de London** (Fritz London fue quien primero la describió).

Las moléculas polares presentan asimismo interacción de dispersión ya que también tienen dipolos instantáneos, con la única diferencia de que el promedio temporal de cada fluctuación del dipolo no es cero sino que es el dipolo permanente. Por tanto, estas moléculas interaccionan a través de sus dipolos permanentes y también a través de las fluctuaciones instantáneas de dichos dipolos.

La intensidad de la interacción de dispersión depende de la polarizabilidad de la primera molécula, porque el momento dipolar instantáneo μ_1^* es función de la pérdida del control que la carga nuclear ejerce sobre los electrones así como de la polarizabilidad de la segunda molécula, ya que es esta magnitud la que detemina lo fácilmente que puede ser inducido un dipolo por otra molécula. El cálculo correcto de la interacción de dispersión es muy complejo, pero se puede obtener una aproximación razonable mediante la **fórmula de London**:

$$V = -\frac{C}{r^6} \qquad C = \tfrac{2}{3}\alpha_1'\alpha_2'\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \tag{27}$$

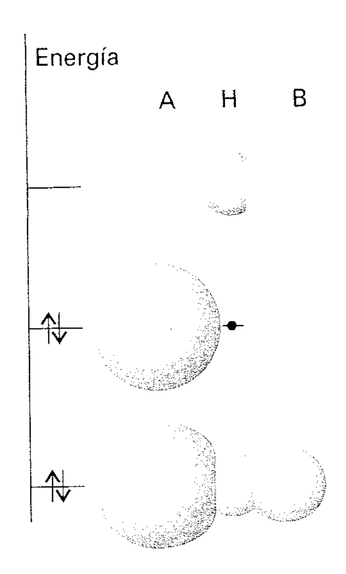
donde I_1 e I_2 son las energías de ionización de las dos moléculas (Tabla 13.4). Esta energía de interacción también es proporcional al inverso de la sexta potencia de la distancia de separación. Las interacciones de dispersión normalmente predominan sobre los otros tipos de interacciones entre moléculas, siempre que sean distintas a los enlaces de hidrógeno.

Ilustración

Para dos moléculas de CH_4 podemos sustituir $\alpha' = 2.6 \times 10^{-30}$ m^3 e $I \approx 700$ kJ mol^{-1} obteniendo $V = -2$ kJ mol^{-1} para $r = 0.3$ nm. Este valor se podría comparar de una forma muy aproximada con la entalpía de vaporización del metano, que es 8.2 kJ mol^{-1}. Sin embargo, esta comparación es poco adecuada porque la entalpía de vaporización es una magnitud que depende de las interacciones entre muchos cuerpos y porque las suposiciones realizadas no son válidas a grandes distancias.

(f) Enlaces de hidrógeno

Las interacciones descritas hasta este momento son universales en el sentido de que están presentes en todo tipo de moléculas, independientemente de su identidad. Sin embargo existe un tipo de interacción característico de moléculas con una constitución particular. El **enlace de hidrógeno** es una interacción atractiva entre dos especies generada por la for-



22.15 Interpretación mediante orbitales moleculares de la formación del enlace de hidrógeno en A—H · · · B. A partir de los orbitales de A, B y H se pueden formar tres orbitales moleculares (su contribución relativa está representada por los tamaños de las esferas). Sólo están ocupados los orbitales de menor energía y, por tanto, puede darse una disminución global de energía si se compara con las especies AH y B separadas.

mación de una unión del tipo A—B · · · H, donde A y B son elementos altamente electronegativos y B posee un par de electrones no compartidos. Normalmente, se considera que en enlace de hidrógeno está limitado a N, O y F, pero si B es una especie aniónica (como el Cl^-) puede también participar en un enlace de este tipo. Aunque no existe un límite exacto para establecer la capacidad de participar en un enlace de hidrógeno, N, O y F son claramente los más capaces.

Se puede considerar que la formación de un enlace de hidrógeno es un ejemplo particular de formación de un orbital molecular deslocalizado en el que A, H y B suministran cada uno un orbital atómico a partir de los que se construyen tres orbitales moleculares (Fig. 22.15).[11] Los orbitales de A y los H1*s* son los utilizados para formar el enlace A—H en la molécula AH y el orbital de B acoje el par de electrones en B. En la especie combinada hay cuatro electrones (dos del enlace A—H y dos no apareados de B) que se sitúan en los dos orbitales moleculares más bajos del fragmento AHB. Dado que el orbital superior (el más antienlazante) está vacío, es probable que el efecto neto sea una disminución de energía y, por tanto, que se forme el enlace de hidrógeno.

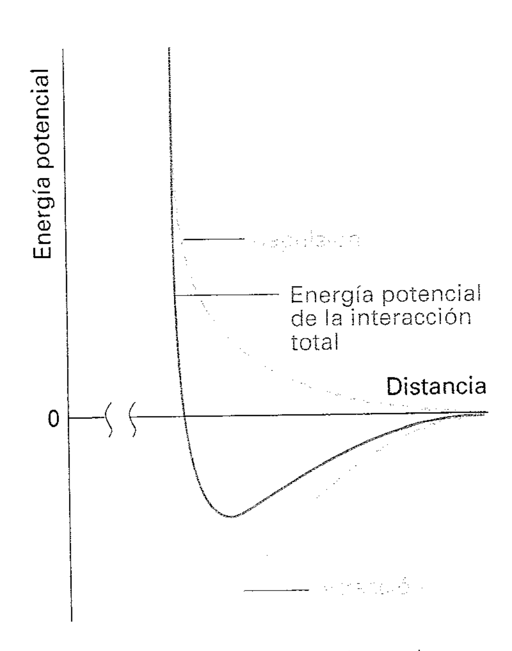
En la práctica, la intensidad del enlace es de unos 20 kJ mol^{-1}. Dado que el enlace de hidrógeno depende del solapamiento de los orbitales, es virtualmente una interacción de contacto que se genera cuando AH se pone en contacto con B, pero que desaparece cuando se rompe este contacto. Si existe un enlace de hidrógeno, predomina sobre cualquiera de las otras interacciones moleculares. Por ejemplo, las propiedades del agua sólida y líquida están determinadas por la formación de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de H_2O.

(g) La interacción atractiva total

Consideraremos moléculas que no son capaces de formar enlaces de hidrógeno. La energía de interacción atractiva total entre moléculas en rotación es la suma de las tres contribuciones de van der Waals descritas anteriormente (si las moléculas son no polares, sólo contribuyen las interacciones de dispersión). En un fluido, las tres contribuciones a la energía potencial varían con el inverso de la sexta potencia de la distancia de separación, de manera que se puede escribir

$$V = -\frac{C_6}{r^6} \qquad (28)$$

donde C_6 es un coeficiente que depende de la identidad de las moléculas.

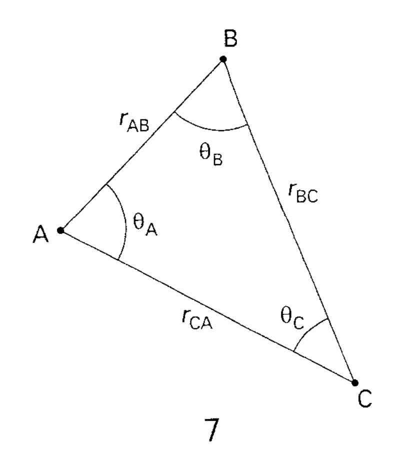


22.16 Forma general de una curva de energía potencial intermolecular. A distancias largas la interacción es atractiva, pero a distancias cortas predomina la repulsión.

Aunque las interacciones atractivas entre moléculas a menudo se expresan como en la Ec. 28, es necesario recordar que esta ecuación tiene una validez limitada. En primer lugar, sólo hemos considerado interacciones dipolares de varios tipos, ya que son las de mayor rango y las predominantes si la separación entre las moléculas es grande. Sin embargo, en un tratamiento completo deberíamos considerar las interacciones cuadrupolares y de multipolos de orden superior, particularmente si las moléculas no tienen momentos dipolares eléctricos permanentes. En segundo lugar, las expresiones se han deducido considerando que las moléculas pueden rotar de una forma más o menos libre. Este supuesto no se da en la mayoría de los sólidos; en medios rígidos la interacción dipolo-dipolo es proporcional a $1/r^3$ ya que el promedio de Boltzmann es irrelevante cuando las moléculas tienen una orientación fija.

Una limitación diferente es que la Ec. 28 ha sido deducida suponiendo interacciones entre pares. No existe ningún motivo para suponer que la energía de interacción entre tres (o más) moléculas sea simplemente la suma de las energías de interacción entre pares. Por

11 Un modelo alternativo para el enlace de hidrógeno es una descripción puramente electrostática, en el que la carga parcial positiva de H interacciona coulómbicamente con la carga parcial negativa de B.



ejemplo, la energía de dispersión total de tres átomos en capas cerradas viene dada de una forma aproximada por la **fórmula de Axilrod-Teller:**

$$V = -\frac{C_6}{r_{AB}^6} - \frac{C_6}{r_{BC}^6} - \frac{C_6}{r_{CA}^6} + \frac{C'}{(r_{AB}r_{BC}r_{CA})^3} \qquad (29a)$$

siendo

$$C' = a(3\cos\theta_A \cos\theta_B \cos\theta_C + 1) \qquad (29b)$$

El parámetro a es aproximadamente igual a $\frac{3}{4}\alpha' C_6$; los ángulos θ son los ángulos internos del triángulo formado por los tres átomos (7). El término en C' (que representa la no aditividad de las interacciones entre pares) es negativo para una disposición lineal de los átomos (la situación está estabilizada) y positivo para un agregado triangular equilátero. En argón líquido, se ha calculado que el término de tres cuerpos contribuye alrededor de un 10 % a la energía total de interacción.

22.4 Interacciones repulsiva y total

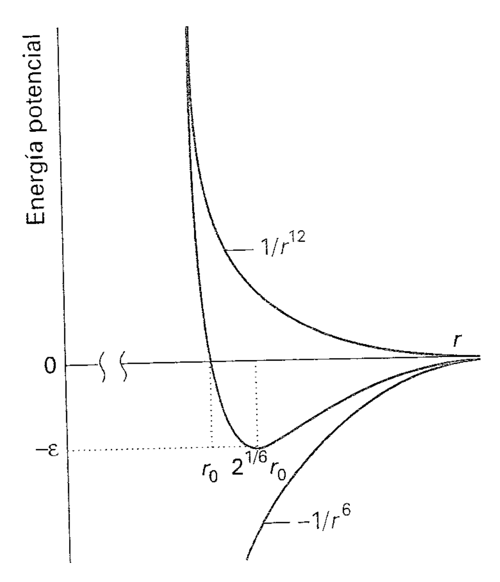
Cuando las moléculas están juntas, las repulsiones electrónica y nuclear y la energía electrónica creciente predominan sobre las fuerzas atractivas. Las repulsiones aumentan muy rápidamente al disminuir la separación y lo hacen de un modo que sólo se puede deducir a través de cálculos muy complejos y extensos de estructura molecular, del tipo descrito en el Capítulo 14 (Fig. 22.16).

Sin embargo, en muchos casos se puede progresar utilizando una representación muy simplificada de la energía potencial en la que se ignoran los detalles y en la que las características generales se expresan mediante el ajuste de unos pocos parámetros. Una de tales aproximaciones es la del **potencial de esferas rígidas**, en la que se supone que la energía potencial tiende bruscamente al infinito cuando las partículas se aproximan a una distancia d:

$$V = \infty \text{ para } r \leq d \qquad V = 0 \text{ para } r > d \qquad (30)$$

Este potencial es sorprendentemente útil para explicar bastantes propiedades. Otra aproximación ampliamente utilizada es el **potencial de Mie:**

$$V = \frac{C_n}{r^n} - \frac{C_m}{r^m} \qquad (31)$$



22.17 Potencial de Lennard-Jones, la relación de los parámetros con las zonas características de la curva y las dos contribuciones. Obsérvese que $2^{1/6} = 1.122\ldots$

con $n > m$. El primer término representa las repulsiones y el segundo las atracciones. El **potencial de Lennard-Jones** es un caso particular del potencial de Mie con $n = 12$ y $m = 6$ (Fig. 22.17); a menudo se escribe de la forma:

$$V \doteq 4\varepsilon\left\{\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^6\right\} \qquad (32)$$

Los dos parámetros son ε, la profundidad de la barrera, y r_0, la distancia de separación para la que $V = 0$ (Tabla 22.4). El mínimo de la curva se da en $r_e = 2^{1/6}r_0$. Aunque el potencial de Lennard-Jones se ha utilizado en muchos cálculos, es bastante evidente que $1/r^{12}$ es una representación bastante simple del potencial de repulsión, siendo bastante mejor una forma exponencial del tipo e^{-r/r_0}. Dado que las funciones de onda atómicas disminuyen exponencialmente con la distancia, una función de tipo exponencial se ajusta mejor a distancias elevadas y describe también mejor el solapamiento responsable de la repulsión. El potencial con un término exponencial repulsivo y un término en $1/r^6$ atractivo se conoce como **potencial exp-6**. Estos potenciales se pueden utilizar para calcular los coeficientes del virial de los gases, tal como se explica en la Sección 20.5, y también varias propiedades de los gases reales como el coeficiente de Joule-Thompson. Tambien se utilizan para establecer modelos de la estructura de fluidos condensados.

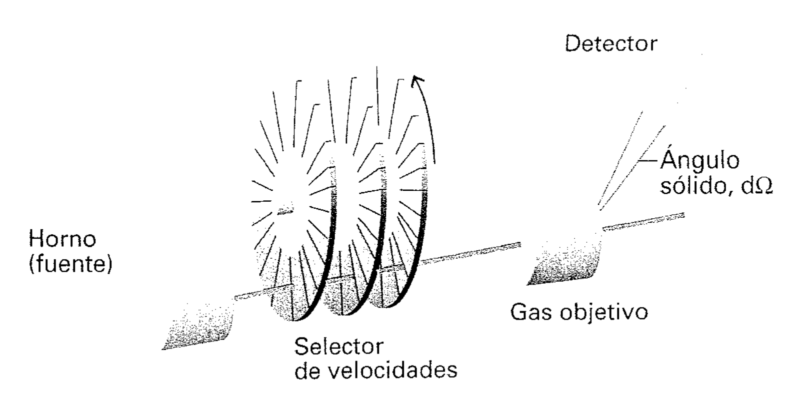
Hasta hace poco, el principal interés estaba centrado en la determinación de la energía potencial de interacción entre moléculas. Sin embargo, con el descubrimiento del **microscopio de fuerzas atómicas** (AFM), en el que se registra la fuerza entre una punta de prueba

Tabla 22.4* Parámetros de Lennard-Jones (12, 6)

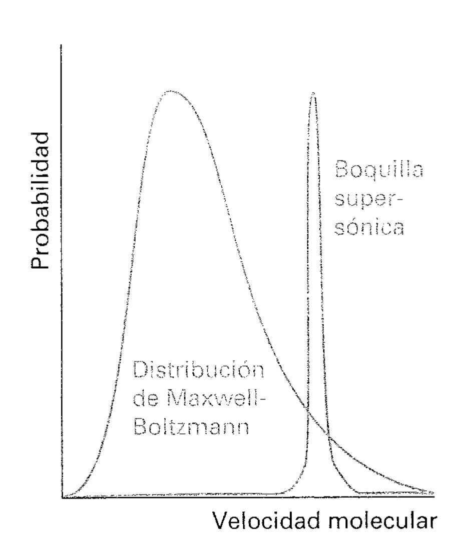
	(ϵ/k)/K**	r_0/pm
Ar	111.84	362.3
CCl_4	376.86	624.1
N_2	91.85	391.9
Xe	213.96	426.0

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos.*

** Al dividir por la constante de Boltzmann k, ε se expresa como una temperatura efectiva.



22.18 Esquema básico de un dispositivo de haces moleculares. Los átomos o moléculas surgen de una fuente caliente y pasan a través de un selector de velocidades, un tren de discos rotatorios. La dispersión se produce en el gas objetivo (que también puede estar en forma de haz) y se registra el flujo de partículas que entran en el detector a un determinado ángulo.



22.19 Desplazamiento de la velocidad media y anchura de la distribución conseguida mediante el uso de una boquilla supersónica.

de tamaño molecular y una superficie (ver Sección 28.2f), es la fuerza la que se ha convertido en el centro de atención. Como toda fuerza, F es la pendiente negativa del potencial; para un potencial de Lennard-Jones entre moléculas individuales,

$$F = -\frac{dV}{dr} = \frac{24\varepsilon}{r_0}\left\{2\left(\frac{r_0}{r}\right)^{13} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^{7}\right\} \qquad (33)$$

La fuerza neta atractiva tiene el valor máximo para $r = (26/7)^{1/6}r_0$, o $1.244r_0$, y a esta distancia es igual a $-144(7/26)^{7/6}\varepsilon/13r_0$, o $-2.397\varepsilon/r_0$. Para parámetros normales, la magnitud de esta fuerza es de unos 10 pN.

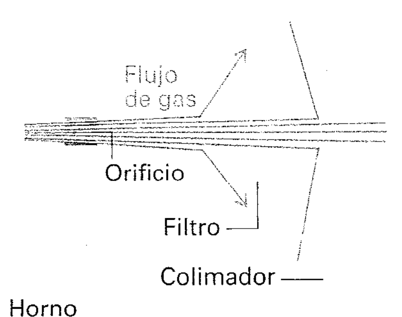
22.5 Interacciones moleculares en haces

Las fuerzas intermoleculares se pueden estudiar mediante **haces moleculares**, que consisten en un haz colimado y muy estrecho de moléculas moviéndose en un recipiente en el que se ha hecho el vacío. El haz se dirige hacia otras moléculas, de manera que la dispersión que se produce al colisionar está relacionada con las fuerzas intermoleculares.

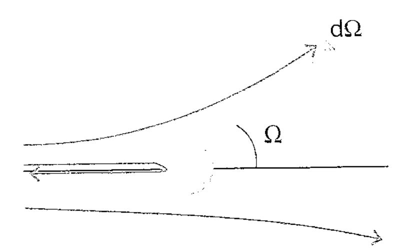
(a) Principios básicos

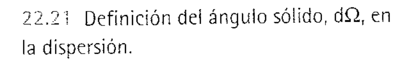
La Figura 22.18 muestra el dispositivo básico necesario para un experimento de haces moleculares. Si se incrementa la presión de vapor en la fuente de tal manera que el recorrido libre medio de las moléculas del gas emergente sea mucho más pequeño que el diámetro del orificio, se producen muchas colisiones incluso por detrás de la fuente. El efecto neto de estas colisiones, origen del **flujo hidrodinámico**, es una transferencia de momento en la dirección del haz. De este modo las moléculas del haz se mueven con unas velocidades muy similares y pueden avanzar posteriormente con pocas colisiones entre ellas. Esta condición se denomina **flujo molecular**. Dado que la distribución de velocidades es muy estrecha, las moléculas están en un estado con una temperatura de traslación muy baja (Fig. 22.19). Esta temperatura de traslación puede ser tan baja como para alcanzar un valor de 1 K. Estos chorros se denominan **supersónicos** porque la velocidad media de las moléculas en el chorro es mucho mayor que la velocidad del sonido para las moléculas que no forman parte del haz.

Un chorro supersónico se puede convertir en un **haz supersónico** más paralelo si se "filtra" en la zona de flujo hidrodinámico y se saca el gas en exceso. El filtro consiste en una boquilla cónica que evita que las ondas de choque supersónicas se esparzan por el gas, hecho que aumentaría la temperatura de traslación (Fig. 22.20). También se puede obtener un haz utilizando helio o neón como gas principal e inyectando las moléculas de interés en este haz en la zona de flujo hidrodinámico.

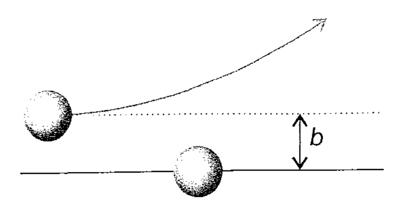


22.20 Una boquilla supersónica filtra algunas de las moléculas del chorro y proporciona un haz con una velocidad bien definida.





22.21 Definición del ángulo sólido, dΩ, en la dispersión.



22.22 Definición del parámetro de impacto, b, como la distancia perpendicular entre las trayectorias iniciales de las partículas.

La baja temperatura de traslación de las moléculas se refleja en valores de temperaturas de rotación y vibración muy bajos. En este contexto, se entiende por temperatura de rotación o de vibración aquella temperatura que se debería utilizar en la distribución de Boltzmann para reproducir la población de estados observada. Sin embargo, dado que los modos rotacionales se equilibran lentamente y los vibracionales aún más lentamente, las poblaciones rotacionales y vibracionales de las especies corresponden a temperaturas algo superiores, del orden de 10 K para la rotación y 100 K para la vibración.

El gas objetivo puede ser una muestra uniforme o estar también en forma de haz molecular. Si está en forma de haz, la **técnica de haces cruzados** proporciona mucha información, ya que se pueden controlar los estados tanto de las moléculas objetivo como de las proyectil. La intensidad del haz incidente se mide mediante el **flujo del haz incidente** I, que es el número de partículas que pasan a través de un área determinada en cierto intervalo, dividido por el área y por la duración del intervalo.

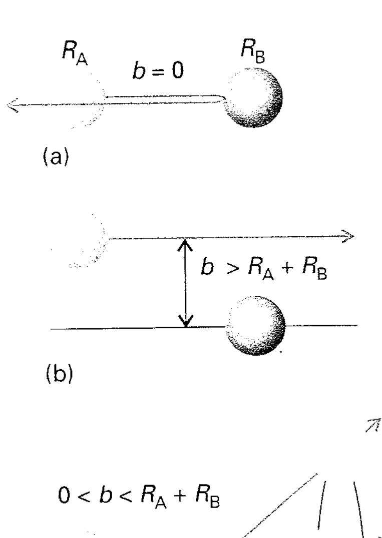
Los detectores pueden consistir en una cámara dotada de una válvula sensible a la presión, un bolómetro o un detector de ionización en el que la molécula entrante se ioniza y se detecta electrónicamente. El estado de las moléculas dispersadas también se puede determinar espectroscópicamente, opción que es particularmente interesante cuando las colisiones cambian el estado vibracional o rotacional de las moléculas.

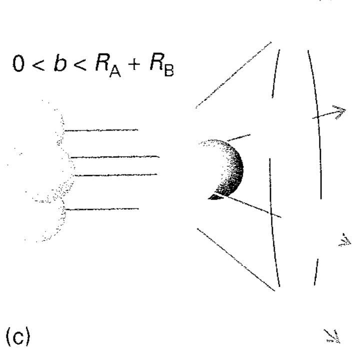
(b) Observaciones experimentales

La primera observación experimental obtenida en un experimento de haces moleculares es la fracción de moléculas del haz incidente que se dispersa en una dirección determinada. Esta fracción se expresa normalmente en función de $\mathrm{d}I$, la velocidad a la que las moléculas son dispersadas en un cono que representa el área cubierta por el "ojo" del detector (Fig. 22.21). Esta velocidad se suele poner en función de la **sección de dispersión diferencial**, σ, que es la constante de proporcionalidad entre el valor de $\mathrm{d}I$ y la intensidad del haz incidente, I, la densidad numérica de las moléculas del blanco, $\mathcal{N}$, y el recorrido infinitesimal a través de la muestra, $\mathrm{d}x$:

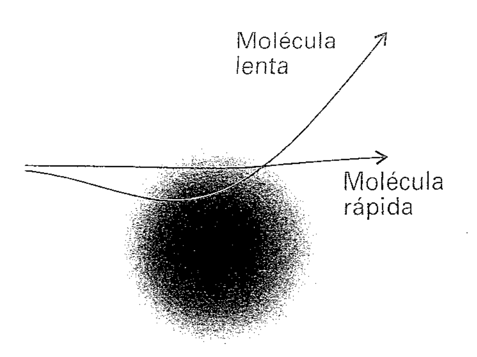
$$\mathrm{d}I = \sigma I \mathcal{N} \mathrm{d}x \tag{34}$$

El valor de σ (que tiene dimensiones de área) depende del **parámetro de impacto**, b, que es la distancia perpendicular inicial entre los haces de las moléculas colisionantes (Fig. 22.22), y de características del potencial intermolecular. La importancia del parámetro de impacto se puede ver fácilmente considerando la colisión de dos esferas rígidas (Fig. 22.23). Si $b = 0$, el proyectil más ligero está en una trayectoria que origina una colisión frontal, de manera que sólo se detecta intensidad de dispersión cuando el detector está en $\theta = \pi$. Cuando el parámetro de impacto es tan grande que las esferas no entran en contacto ($b > R_A + R_B$), no hay dispersión y la sección de dispersión es cero para todos los ángulos excepto para $\theta = 0$. Los impactos oblicuos, con $0 < b \leq R_A + R_B$, conducen a intensidades dispersadas en conos alrededor de la dirección de avance.

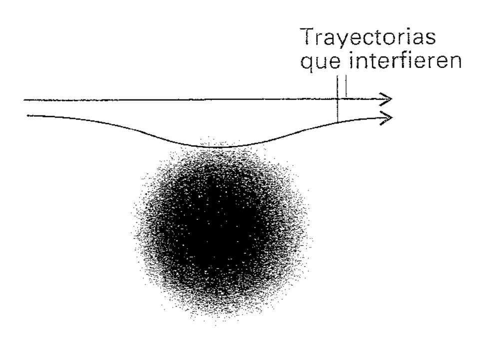




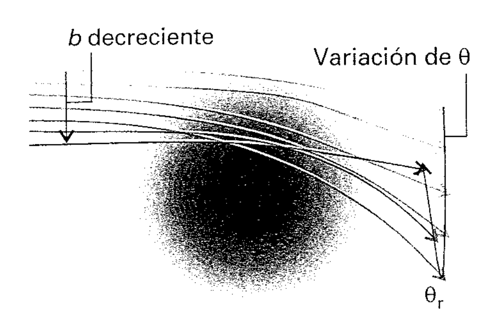
22.23 Tres casos típicos de colisión entre dos esferas rígidas: (a) $b = 0$ genera una dispersión en la dirección de retroceso; (b) $b > R_A + R_B$ genera una dispersión en la dirección de avance; (c) $0 < b \leq R_A + R_B$ genera una dispersión en una dirección de un anillo de posibilidades. (La molécula objetivo se considera tan pesada que permanece virtualmente estacionaria.)



22.24 La magnitud de la dispersión puede depender tanto de la velocidad relativa de aproximación como del parámetro de impacto. La zona oscura central representa el core repulsivo y la zona difusa el potencial atractivo de largo alcance.



22.25 Dos trayectorias en la misma dirección interferirán por un efecto mecanocuántico; en este caso se producirán oscilaciones cuánticas en la dirección de avance.



22.26 Interferencia de trayectorias que produce una dispersión de arco iris. El ángulo de arco iris, θ_r, es el ángulo de dispersión máximo que se alcanza cuando *b* disminuye. La interferencia entre numerosas trayectorias en este ángulo modifica de forma importante la intensidad dispersada.

(c) Efectos de dispersión

El patrón de dispersión de moléculas reales, que no son esferas rígidas, depende de características del potencial intermolecular, incluyendo la anisotropía que se presenta cuando las moléculas no son esféricas. La dispersión también depende de la velocidad relativa de aproximación de las dos partículas: una partícula muy rápida podría pasar a través de la zona de interacción sin mucha desviación, mientras que una partícula lenta en la misma trayectoria podría ser capturada temporalmente y experimentar una desviación considerable (Fig. 22.24). Por tanto, la dependencia de la sección de dispersión con la velocidad relativa de aproximación proporcionará información acerca de la intensidad y alcance del potencial intermolecular.

Una consideración adicional es que el resultado de la colisión está determinado por la mecánica cuántica, no por la mecánica clásica. La naturaleza ondulatoria de las partículas se puede tener en cuenta, hasta cierto punto, trazando todas las trayectorias clásicas que puede adoptar una partícula proyectil desde la fuente al detector y considerando después los efectos de interferencia entre ellas.

Hay dos efectos mecanocuánticos de gran importancia. Una partícula con un parámetro de impacto determinado se podría aproximar a la zona atractiva del potencial de tal manera que resultase desviada hacia el centro repulsivo (Fig. 22.25) que la repelería hacia la zona atractiva, para continuar su recorrido en la dirección de avance. Sin embargo, hay otras moléculas que van también en la misma dirección de avance porque tienen unos parámetros de impacto tan grandes que no se desvían. Las funciones de onda de las partículas que siguen ambos tipos de recorrido interfieren, modificando la intensidad en la dirección de avance. Este efecto se denomina **oscilación cuántica**. Este fenómeno justifica el efecto halo ("efecto *glory*") por el que algunas veces se puede ver un objeto iluminado rodeado por un halo brillante (un ejemplo lo constituyen los anillos coloreados, que se suelen observar en los vuelos, alrededor de la sombra de un avión proyectada por el sol sobre las nubes).

El segundo efecto cuántico que hay que considerar es la observación de una dispersión importante en otras direcciones distintas a la de avance. Este efecto se denomina **dispersión de arco iris** (dispersión "*rainbow*") porque obedece al mismo tipo de mecanismo que el que origina la aparición del arco iris. La Figura 22.26 ilustra el origen de este fenómeno. A medida que el parámetro de impacto disminuye, se alcanza un punto en el que el ángulo de dispersión pasa a través de un máximo y la interferencia entre las trayectorias genera un haz ampliamente dispersado. El **ángulo de arco iris** (ángulo de "*rainbow*"), θ_r, es el ángulo para el que $d\theta/db = 0$ y la dispersión es intensa.

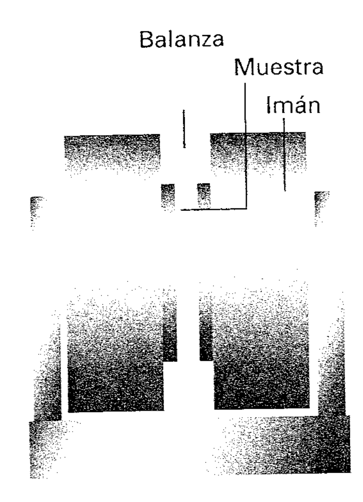
Otro fenómeno que se puede dar en ciertos casos es la captura de una especie por la otra. La temperatura de vibración en los haces supersónicos es tan baja que se pueden formar **moléculas de van der Waals**, complejos de la forma AB en los que A y B se mantienen unidos por fuerzas de van der Waals o por enlaces de hidrógeno. Espectroscópicamente se ha estudiado un gran número de estas moléculas, tales como ArHCl, $(HCl)_2$, $ArCO_2$ y $(H_2O)_2$. Más recientemente se han identificado agregados de van der Waals de agua del tipo $(H_2O)_6$. El estudio de las características espectroscópicas de estas moléculas proporciona información detallada acerca de los potenciales intermoleculares implicados.

Propiedades magnéticas

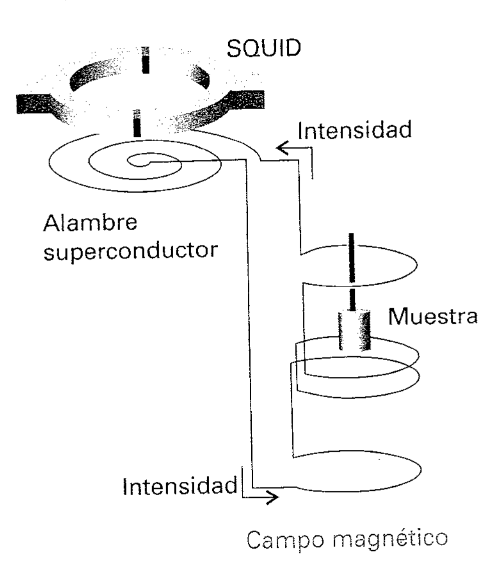
Las propiedades magnéticas y eléctricas de las moléculas son análogas. Por ejemplo, algunas moléculas poseen momentos dipolares magnéticos permanentes y un campo magnético externo también puede inducir un momento magnético.

22.6 Susceptibilidad magnética

La propiedad equivalente a la polarización eléctrica, *P*, es la **magnetización**, *M*, que es el momento dipolar magnético molecular medio multiplicado por la densidad numérica de



22.27 Esquema de una balanza de Gouy para la medida de las susceptibilidades magnéticas. Cuando el campo magnético actúa, una muestra paramagnética parece que pese más y una diamagnética que pese menos. En una alternativa moderna (no mostrada) se utiliza una balanza de precisión para medir la fuerza ejercida por la muestra sobre un imán permanente suspendido.



22.28 Dispositivo para medir susceptibilidades magnéticas con un SQUID. La muestra se mueve hacia arriba en pequeños desplazamientos y se registra la diferencia de potencial a través del SQUID.

Tabla 22.5* Susceptibilidades magnéticas a 298 K

	$\chi/10^{-6}$	$\chi_m/(10^{-5}\ \mathrm{cm^3\ mol^{-1}})$
$H_2O(l)$	−90	−160
NaCl(s)	−13.9	−38
Cu(s)	−9.6	−6.8
$CuSO_4 \cdot 5H_2O(s)$	+176	+1930

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos.*

moléculas de la muestra. La magnetización inducida por un campo de intensidad $\mathcal{H}$ es proporcional a $\mathcal{H}$ y se escribe

$$M = \chi\mathcal{H} \quad [35]$$

siendo χ la **susceptibilidad magnética de volumen** (χ es adimensional). Una magnitud íntimamente relacionada es la **susceptibilidad magnética molar**, χ_m:

$$\chi_m = \chi V_m \quad [36]$$

donde V_m es el volumen molar de la sustancia (pronto veremos por qué es importante introducir esta magnitud). La **densidad de flujo magnético**, B, está relacionada con la intensidad del campo aplicado y con la magnetización mediante

$$B = \mu_0(\mathcal{H} + M) = \mu_0(1 + \chi)\mathcal{H} \quad [37]$$

siendo μ_0 la **permeabilidad del vacío**:

$$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}\ \mathrm{J C^{-2}\ m^{-1}\ s^2} \quad [38]$$

La densidad de flujo magnético se puede imaginar como la densidad de líneas de fuerza magnéticas que atraviesan el medio. Esta densidad aumenta si M se suma a $\mathcal{H}$ (cuando $\chi > 0$) y disminuye si M se opone a $\mathcal{H}$ (cuando $\chi < 0$). Los materiales para los que χ es positiva se denominan **paramagnéticos** y aquellos para los que χ es negativa, **diamagnéticos**.

Al igual que las moléculas polares contribuyen a la polarización eléctrica de un medio con un término proporcional a $\mu^2/3kT$, las moléculas con un momento dipolar magnético permanente de módulo m contribuyen a la magnetización con un término proporcional a $m^2/3kT$. Un campo externo también puede inducir un momento magnético de una magnitud determinada por la **magnetizabilidad**, ξ (xi), de las moléculas, siendo el análogo magnético de la Ec. 16:

$$\chi = \mathcal{N}\mu_0\left(\xi + \frac{m^2}{3kT}\right) \quad (39)$$

Podemos ver ahora por qué es conveniente introducir χ_m; el producto de la densidad numérica $\mathcal{N}$ por el volumen molar es el número de Avogadro, N_A:

$$\mathcal{N}V_m = \frac{NV_m}{V} = \frac{nN_AV_m}{nV_m} = N_A \quad (40)$$

de manera que

$$\chi_m = N_A\mu_0\left(\xi + \frac{m^2}{3kT}\right) \quad (41)$$

y se elimina la dependencia de la susceptibilidad (que se da en la Ec. 39 porque $\mathcal{N} = N_A\rho/M$) con respecto a la densidad. La expresión obtenida para χ_m está de acuerdo con la **ley de Curie**, una ley empírica según la que

$$\chi_m = A + \frac{C}{T} \quad (42)$$

con $A = N_A\mu_0\xi$ y $C = N_A\mu_0 m^2/3k$.

La susceptibilidad magnética se mide tradicionalmente mediante una **balanza de Gouy**, que consiste en una balanza de precisión de la que cuelga la muestra en forma de cilindro estrecho (Fig. 22.27) situada entre los polos de un imán. Si la muestra es paramagnética es atraída hacia el interior del campo y su peso aparente es mayor al que tiene en ausencia de campo. Una muestra diamagnética tiende a ser expulsada del campo y su peso es inferior al que tiene sin campo externo. Normalmente, la balanza se calibra con una muestra de susceptibilidad conocida. Últimamente, para esta determinación se utiliza un **dispositivo de interferencia cuántica superconductor** (SQUID, Fig. 22.28).

La Tabla 22.5 recoge algunos valores experimentales; una susceptibilidad de volumen usual para una sustancia paramagnética es de alrededor de 10^{-3} y para una diamagnética de $(-)10^{-5}$. El momento magnético permanente se puede determinar a partir de medidas de susceptibilidad representando χ frente a $1/T$.

22.7 Momento magnético permanente

El momento magnético permanente de una molécula es debido a que tiene spines electrónicos desapareados. En la Sección 13.10a vimos que el módulo del momento magnético de un electrón es proporcional al módulo del momento angular de spin, $\{s(s+1)\}^{1/2}\hbar$,

$$m = g_e\{s(s+1)\}^{1/2}\mu_B \qquad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \tag{43}$$

siendo $g_e = 2.0023$. Si en una molécula existen varios spines electrónicos, éstos se combinan en un spin total S de manera que hay que reemplazar $s(s+1)$ por $S(S+1)$. Por tanto, la contribución de spin a la susceptibilidad magnética es

$$\chi_m = \frac{N_A g_e^2 \mu_0 \mu_B^2 S(S+1)}{3kT} \tag{44}$$

Esta expresión muestra que la susceptibilidad es positiva, por lo que los momentos magnéticos de spin contribuyen a la susceptibilidad de los materiales paramagnéticos. Dicha contribución disminuye al aumentar la temperatura ya que la agitación térmica tiende a distribuir las orientaciones de spin al azar. En la práctica, también existe contribución al paramagnetismo por parte de los momentos angulares orbitales de los electrones, pero aquí hemos analizado la sólo **contribución de spin**.

Ilustración

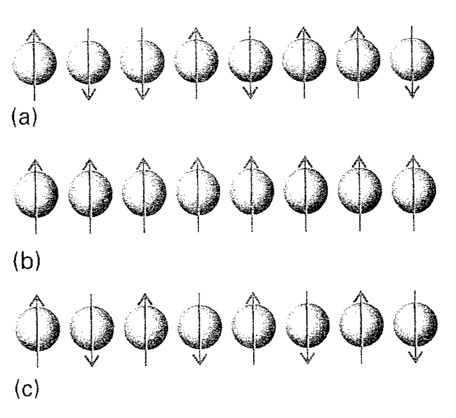
Consideremos una sal compleja con tres pares de electrones desapareados por cada catión complejo a 298 K. La densidad de la muestra es 3.24 g cm^{-3} y su masa molar 100 g mol^{-1}. En primer lugar,

$$\frac{N_A g_e^2 \mu_0 \mu_B^2}{3kT} = 6.3001 \text{ cm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

de manera que

$$\chi_m = 6.3001 \times \frac{S(S+1)}{T/K} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

La sustitución de los datos con $S = \frac{3}{2}$ conduce a $\chi_m = 7.9 \times 10^{-2}$ cm^3 mol^{-1}. Obsérvese que la densidad no es necesaria en esta etapa. Para obtener la susceptibilidad magnética de volumen, hay que dividir la susceptibilidad molar por el volumen molar $V_m = M/\rho$, siendo ρ la densidad. En esta ilustración, $V_m = 61.7$ cm^3 mol^{-1}, de manera que $\chi = 1.3 \times 10^{-3}$.



22.29 (a) En un material paramagnético, en ausencia de un campo magnético los spines de los electrones están alineados al azar. (b) En un material ferromagnético existen zonas donde los spines electrónicos están bloqueados en una disposición paralela. (c) En un material antiferromagnético, los spines electrónicos están bloqueados en una disposición antiparalela. Las dos últimas disposiciones permanecen incluso en ausencia de campo externo.

A bajas temperaturas algunos sólidos paramagnéticos experimentan una transición de fase a un estado en el que grandes dominios de spines se alinean con una orientación paralela. Este alineamiento cooperativo genera una magnetización muy intensa denominada **ferromagnetismo** (Fig. 22.29). En otros casos el efecto cooperativo conduce a una ordenación alternada de los spines: los spines quedan bloqueados en una disposición de baja magnetización generando una **fase antiferromagnética**. En ausencia de campo externo, la fase ferromagnética tiene una magnetización distinta de cero, mientras que la antiferromagnética la tiene nula porque los momentos magnéticos de spin se anulan. La transición ferromagnética se da a la **temperatura de Curie** y la transición antiferromagnética a la **temperatura de Néel**.

22.8 Momentos magnéticos inducidos

Un campo magnético externo induce la circulación de corrientes electrónicas que generan un campo magnético, normalmente, opuesto al externo, de manera que la sustancia es diamagnética. En pocos casos el campo inducido incrementa al externo, siendo entonces una sustancia paramagnética.

La gran mayoría de las moléculas sin spines electrónicos desapareados son diamagnéticas. En estos casos las corrientes electrónicas inducidas fluyen hacia orbitales ocupados del

estado fundamental de la molécula. En los pocos casos en los que las moléculas son paramagnéticas a pesar de no tener electrones desapareados, las corrientes inducidas fluyen en la dirección opuesta porque pueden utilizar los orbitales no ocupados cuya energía es cercana a la del HOMO. Este paramagnetismo orbital se puede distinguir del paramagnetismo de spin por el hecho de que no depende de la temperatura: éste es el motivo de que esta propiedad se conozca como **paramagnetismo independiente de la temperatura** (TIP).

Podemos resumir estas observaciones de la siguiente forma: la susceptibilidad de todas las moléculas tiene una contribución diamagnética, pero si la molécula tiene electrones desapareados, está dominada por el paramagnetismo de spin. En pocos casos (cuando existen estados excitados de baja energía), el TIP es suficientemente intenso como para que la molécula sea paramagnética, aunque todos sus electrones estén apareados.

Ideas clave

Propiedades eléctricas

22.1 Momentos dipolares eléctricos permanente e inducido

- ☐ dipolo eléctrico
- ☐ momento dipolar eléctrico
- ☐ molécula polar
- ☐ polarización
- ☐ dieléctrico
- ☐ sólido ferroeléctrico
- ☐ contribución homopolar
- ☐ función de Langevin (6)
- ☐ momento dipolar inducido
- ☐ polarizabilidad
- ☐ hiperpolarizabilidad
- ☐ volumen de polarizabilidad (10)
- ☐ polarización por orientación
- ☐ polarización por distorsión
- ☐ polarizabilidad electrónica
- ☐ permitividad
- ☐ permitividad relativa
- ☐ ecuación de Debye (15)
- ☐ polarización molar (16)
- ☐ ecuación de Clausius-Mossotti (17)

22.2 Índice de refracción

- ☐ índice de refracción (18)
- ☐ dispersión
- ☐ ópticamente activa
- ☐ birrefringencia circular
- ☐ dispersión óptica rotatoria (ORD)
- ☐ dicroísmo circular (CD)

Fuerzas intermoleculares

- ☐ fuerzas de van der Waals

22.3 Interacciones entre dipolos

- ☐ dipolo puntual
- ☐ multipolo
- ☐ multipolo de orden *n*
- ☐ interacción de Keesom (25)
- ☐ interacción de dispersión
- ☐ interacción de London
- ☐ fórmula de London (27)
- ☐ enlace de hidrógeno
- ☐ fórmula de Axilrod-Teller (29)

22.4 Interacciones repulsiva y total

- ☐ potencial de esferas rígidas (30)
- ☐ potencial de Mie (31)
- ☐ potencial de Lennard-Jones (32)
- ☐ potencial exp-6
- ☐ microscopia de fuerzas atómicas (AFM)

22.5 Interacciones moleculares en haces

- ☐ haz molecular
- ☐ flujo hidrodinámico
- ☐ flujo molecular
- ☐ chorro supersónico
- ☐ haz supersónico
- ☐ técnica de haces cruzados
- ☐ flujo del haz incidente
- ☐ sección de dispersión diferencial
- ☐ parámetro de impacto
- ☐ oscilación cuántica
- ☐ dispersión de arco iris
- ☐ ángulo de arco iris
- ☐ molécula de van der Waals

Propiedades magnéticas

22.6 Susceptibilidad magnética

- ☐ magnetización
- ☐ susceptibilidad magnética de volumen
- ☐ susceptibilidad magnética molar
- ☐ densidad de flujo magnético
- ☐ permeabilidad del vacío (38)
- ☐ paramagnético
- ☐ diamagnético
- ☐ magnetizabilidad
- ☐ ley de Curie (42)
- ☐ balanza de Gouy
- ☐ dispositivo de interferencia cuántica superconductor (SQUID)

22.7 Momento magnético permanente

- ☐ sólo contribución de spin
- ☐ ferromagnetismo
- ☐ fase antiferromagnética
- ☐ temperatura de Curie
- ☐ temperatura de Néel

22.8 Momentos magnéticos inducidos

- ☐ paramagnetismo independiente de la temperatura (TIP)

Lecturas adicionales

Artículos de interés general

C.E Dykstra, Electrical polarization in diatomic molecules. *J. Chem. Educ.* 65, 198 (1988).

P. Hobza y R. Zahradnik, Intermolecular interactions between medium-sized systems. Nonempirical and empirical calculations of interaction energies: successes and failures. *Chem. Rev.* 88, 871 (1988).

G. Chalasínski y M. Gutowski, Weak interactions between small systems. Models for studying the nature of intermolecular forces

and challenging problems for *ab initio* calculations. *Chem. Rev.* **88**, 943 (1988).

A.D. Buckingham, P.W. Fowler y J.M. Hutson, Theoretical studies of van der Waals molecules and intermolecular forces. *Chem. Rev.* **88**, 963 (1988).

F. Caudros, I. Cachadiña y W. Ahamuda, Determination of Lennard-Jones interaction parameters using a new procedure. *Molec. Engineering* **6**, 319 (1996).

F. Cuardos, A. Mulero y P. Rubio, The perturbative theories of fluids as a modern version of van der Waals theory. *J. Chem. Educ.* **71**, 956 (1994).

H. Guerin, Influence of the well width on the third virial coefficient of the square-well intermolecular potential. *J. Chem. Educ.* **69**, 203 (1992).

J.-L. Barrat y M.L. Klein, Molecular dynamics simulations of supercooled liquids near the glass transition. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **42**, 23 (1991).

A. Gelessus, W. Thiel y W. Weber, Multipoles and symmetry. *J. Chem. Educ.* **72**, 505 (1995).

L.N. Mulay y I.L. Mulay, Static magnetic techniques and applications. En *Techniques of chemistry* (ed. B.W. Rossiter y J.E. Hamilton), **IIIB**, 133 (1989).

W.E. Hatfield, Magnetic measurements. En *Solid-state chemistry: techniques* (ed. A.K. Cheetham y P. Day). Clarendon Press, Oxford (1987).

C.E. Dykstra, Intermolecular electrical interaction: a key ingredient in hydrogen bonding. *Acc. Chem. Res.* **21**, 355 (1988).

J. Israelachvili, Solvation forces and liquid structure, as probed by direct force measurements. *Acc. Chem. Res.* **20**, 415 (1987).

J.M. Hunter y M.F. Jarrold, Molecular and atomic clusters. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **10**, 411. VCH, New York (1994).

C.D. Graham, Jr., Magnetic materials. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **9**, 1. VCH, New York (1994).

L.M. Falicov, Diamagnetism. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **13**, 101. VCH, New York (1992).

Y. Yafet, Paramagnetism. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **13**, 101 VCH, New York (1995).

S. Foner, Measurement of magnetic properties and quantities. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **9**, 463. VCH, New York (1994).

Textos y fuentes de datos e información

J. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, New York (1985).

C.P. Smyth, Determination of dipole moments. En *Techniques of chemistry* (ed. A. Weissberger y B.W. Rossiter), **4** 351. Wiley-Interscience, New York (1972).

M. Rigby, E.B. Smith, W.A. Wakeham y G.C. Maitland, *The forces between molecules*. Oxford University Press (1986).

G.C. Maitland, M. Rigby, E.B Smith y W.A Wakeham, *Intermolecular forces: their origin and determination.* Clarendon Press, Oxford (1981).

M.A.D. Fluendy y K.P. Lawley, *Molecular beams in chemistry.* Chapman & Hall, London (1973).

E.A.V. Ebsworth, D.W.H. Rankin y S. Cradok, *Structural methods in organic chemistry.* Blackwel Scientific, Oxford (1991).

R. Drago, *Physical methods for chemists.* Saunders, Philadelphia (1992).

Ejercicios

22.1 (a) ¿Cuáles de las siguientes moléculas pueden ser polares: ClF_3, O_3, H_2O_2?

22.1 (b) ¿Cuáles de las siguientes moléculas pueden ser polares: SO_3, XeF_4, SF_4?

22.2 (a) La polarización molar del fluorobenceno gaseoso varía linealmente con T^{-1} y es 70.62 $cm^3\ mol^{-1}$ a 351.0 K y 62.47 $cm^3\ mol^{-1}$ a 423.2 K. Calcular la polarizabilidad y momento dipolar de la molécula.

22.2 (b) La polarización molar del vapor de un compuesto varía linealmente con T^{-1} y es 75.74 $cm^3\ mol^{-1}$ a 320.0 K y 71.43 $cm^3\ mol^{-1}$ a 421.7 K. Calcular la polarizabilidad y momento dipolar de la molécula.

22.3 (a) A 0°C, la polarización molar del trifluoruro de cloro líquido es 27.18 $cm^3\ mol^{-1}$ y su densidad es 1.89 g cm^{-3}. Calcular la permitividd relativa del líquido.

22.3 (b) A 0°C, la polarización molar de un líquido es 32.16 $cm^3\ mol^{-1}$ y su densidad es 1.92 g cm^{-3}. Calcular la permitividd relativa del líquido. Considerar M = 85.0 g mol^{-1}.

22.4 (a) El índice de refracción del CH_2I_2 es 1.732 para luz de 656 nm y su densidad a 20°C es 3.32 g cm^{-3}. Calcular la polarizabilidad de la molécula a esta longitud de onda.

22.4 (b) El índice de refracción de un compuesto es 1.622 para luz de 643 nm y su densidad a 20°C es 2.99 g cm^{-3}. Calcular la polarizabilidad de la molécula a esta longitud de onda. Considerar M = 65.5 g mol^{-1}.

22.5 (a) Los momentos dipolares de los enlaces C—O y C═O son 1.2 y 2.7 D, respectivamente, y las longitudes de enlace respectivas son 143 y 122 pm. Estimar el porcentaje de carácter iónico de los enlaces. ¿Se correlacionan estos resultados con las diferencias en electronegatividad de los átomos de los enlaces?

22.5 (b) Los momentos dipolares de los enlaces C—F y C—O son 1.4 y 1.2 D, respectivamente y las longitudes de enlace respectivas son 141 y 143 pm. Estimar el porcentaje de carácter iónico de los enlaces. ¿Se correlacionan estos resultados con las diferencias en electronegatividad de los átomos de los enlaces?

22.6 (a) El momento dipolar eléctrico del tolueno (metilbenceno) es 0.4 D. Estimar los momentos dipolares de los tres xilanos (dimetilbenceno). ¿De qué respuesta se puede estar seguro?

22.6 (b) Calcular la resultante de dos momentos dipolares de módulos 1.5 D y 0.80 D que forman entre ellos un ángulo de 109.5°.

22.7 (a) Calcular el módulo y la dirección del momento dipolar de las siguientes disposiciones de cargas en el plano *xy:* 3*e* en (0, 0), −*e* en (0.32 nm, 0) y −2*e* a un ángulo de 20° respecto del eje de las *x* y a una distancia de 0.23 nm del origen.

22.7 (b) Calcular el módulo y la dirección del momento dipolar de las siguientes disposiciones de cargas en el plano *xy:* 4*e* en (0, 0), −2*e* en (162 pm, 0) y −2*e* a un ángulo de 30° respecto del eje de las *x* y a una distancia de 143 pm del origen.

22.8 (a) El volumen de polarizabilidad del H_2O es 1.48×10^{-24} cm^3; calcular el momento dipolar de la molécula (además del momento dipolar permanente) inducido por un campo externo de intensidad 1.0 kV m^{-1}.

22.8 (b) El volumen de polarizabilidad del NH_3 es 2.22×10^{-30} m^3; calcular el momento dipolar de la molécula (además del momento dipolar permanente) inducido por un campo externo de intensidad 15.0 kV m^{-1}.

22.9 (a) El volumen de polarizabilidad del H_2O a frecuencias ópticas es 1.5×10^{-24} cm^3. Estimar el índice de refracción del agua. El valor experimental es 1.33, ¿cuál puede ser el origen de la discrepancia?

22.9 (b) El volumen de polarizabilidad de un líquido de masa molar 72.3 g mol^{-1} y densidad 865 kg m^{-3} a frecuencias ópticas es 2.2×10^{-30} m^3. Estimar el índice de refracción del líquido.

22.10 (a) El momento dipolar del clorobenceno es 1.57 D y su volumen de polarizabilidad es 1.23×10^{-23} cm^3. Estimar su permitividad relativa a 25°C, cuando su densidad es 1.173 g cm^{-3}.

22.10 (b) El momento dipolar del bromobenceno es 5.17×10^{-30} C m y su volumen de polarizabilidad es aproximadamente 1.5×10^{-29} m^3. Estimar su permitividad relativa a 25°C, cuando su densidad es 1491 kg m^{-3}.

22.11 (a) Una disolución de una sustancia ópticamente activa muestra una rotación óptica de 250° en una celda de 10 cm de longitud y a 500 nm. ¿Cuál es la diferencia entre los índices de refracción de luz polarizada circularmente a la izquierda y a la derecha a través de esta sustancia?

22.11 (b) Una disolución de una sustancia ópticamente activa muestra una rotación óptica de 192° en una celda de 15 cm de longitud y a 450 nm. ¿Cuál es la diferencia entre los índices de refracción de luz polarizada circularmente a la izquierda y a la derecha a través de esta sustancia?

22.12 (a) El momento magnético del $CrCl_3$ es 3.81 μ_B. ¿Cuántos electrones desapareados tiene el Cr?

22.12 (b) El momento magnético del Mn^{2+} en sus complejos es normalmente 5.3 μ_B. ¿Cuántos electrones desapareados tiene este ion?

22.13 (a) Calcular la susceptibilidad molar del benceno sabiendo que su susceptibilidad de volumen es -7.2×10^{-7} y su densidad 0.879 g cm^{-3} a 25°C.

22.13 (b) Calcular la susceptibilidad molar del ciclohexano sabiendo que su susceptibilidad de volumen es -7.9×10^{-7} y su densidad 811 kg m^{-3} a 25°C.

22.14 (a) Según la teoría de Lewis una molécula de O_2 debería ser diamagnética. Sin embargo, experimentalmente se halla que $\chi_m/(\text{m}^3\ \text{mol}^{-1}) = (1.22 \times 10^{-5}\ \text{K})/T$. Determinar el número de spines no apareados en el O_2. ¿Cómo se resuleve el problema de la estructura de Lewis?

22.14 (b) Predecir la susceptibilidad molar del dióxido de nitrógeno a 298 K. ¿Por qué disminuye la susceptibilidad molar de una muestra de dióxido de nitógeno gaseoso cuando se comprime?

22.15 (a) Datos obtenidos a partir de un monocristal de MnF_2 proporcionan $\chi_m = 0.1463$ cm^3 mol^{-1} a 294.53 K. Determinar el número efectivo de electrones desapareados en este compuesto y comparar el resultado con el valor teórico.

22.15 (b) Datos obtenidos a partir de un monocristal de $NiSO_4{\cdot}7H_2O$ proporcionan $\chi_m = 6.00 \times 10^{-8}$ m^3 mol^{-1} a 298 K. Determinar el número efectivo de electrones desapareados en este compuesto y comparar el resultado con el valor teórico.

22.16 (a) Estimar la susceptibilidad molar con sólo contribución de spin del $CuSO_4{\cdot}5H_2O$ a 25°C.

22.16 (b) Estimar la susceptibilidad molar con sólo contribución de spin del $MnSO_4{\cdot}4H_2O$ a 298 K.

22.17 (a) ¿Cuánto debe valer aproximadamente la inducción magnética, $\mathcal{B}$, para que la energía de orientación de un sistema con $S = 1$ sea comparable a kT a 298 K?

22.17 (b) Estimar la relación de poblaciones de los estados M_S de un sistema con $S = 1$ bajo 15.0 T a 298 K.

Problemas

Problemas numéricos

22.1 Partir del supuesto de que una molécula de H_2O (μ = 1.85 D) se aproxima a un anión. ¿Cuál es la orientación más favorable de la molécula? Calcular el campo eléctrico (en volts por metro) experimentado por el anión cuando el dipolo de agua se encuentra a: (a) 1.0 nm, (b) 0.3 nm, (c) 30 nm del ion.

22.2 Una molécula de H_2O está alineada por efecto de un campo eléctrico externo de intensidad 1.0 kV m^{-1} y desde un lado se le acerca lentamente un átomo de argón ($\alpha' = 1.66 \times 10^{-24}$ cm^3). ¿A qué separación es energéticamente favorable que la molécula de H_2O se desprenda y se dirija hacia el átomo de argón que se le aproxima?

22.3 Se midió la permitividad relativa del cloroformo a diferentes temperaturas obteniéndose los siguientes resultados:

$\theta/°C$	−80	−70	−60	−40	−20	0	20
ε_r	3.1	3.1	7.0	6.5	6.0	5.5	5.0
$\rho/(g\ cm^{-3})$	1.65	1.64	1.64	1.61	1.57	1.53	1.50

El punto de congelación del cloroformo es −64°C. Justificar estos resultados y calcular el momento dipolar y el volumen de polarizabilidad de la molécula.

22.4 La siguiente tabla recoge las permitividades relativas del metanol (p.c. −95°C) una vez corregidas las variaciones de densidad. ¿Qué información molecular se puede obtener a partir de estos valores? Considerar $\rho = 0.791$ g cm^{-3} a 20°C.

$\theta/°C$	−185	−170	−150	−140	−110	−80	−50	−20	0	20
ε_r	3.2	3.6	4.0	5.1	67	57	49	43	38	34

22.5 En el texto clásico *Polar molecules*, Debye recoge algunas de las primeras medidas de la polarizabilidad del amoniaco. A partir de los datos seleccionados, determinar el momento dipolar y el volumen de polarizabilidad de la molécula.

T/K	292.2	309.0	333.0	387.0	413.0	446.0
$P_m/(cm^3\ mol^{-1})$	57.57	55.01	51.22	44.99	42.51	39.59

El índice de refracción del amoniaco a 273 K y 100 kPa es 1.000 379 (para la luz amarilla del sodio). Calcular la polarizabilidad molar del gas a esta temperatura y a 292.2 K. Combinar el valor calculado con la polarizabilidad molar estática a 292.2 K y deducir a partir de esta única información el momento dipolar de la molécula.

22.6 La siguiente tabla recoge valores de la polarización molar del agua gas a 100 kPa, determinados a partir de medidas de capacidad, en función de la temperatura.

T/K	384.3	420.1	444.7	484.1	522.0
$P_m/(cm^3\ mol^{-1})$	57.4	53.5	50.1	46.8	43.1

Calcular el momento dipolar del H_2O y su volumen de polarizabilidad.

Problemas teóricos

22.7 Calcular la energía potencial de interacción entre dos cuadrupolos lineales cuando son (a) colineales, (b) paralelos y están separados una distancia *r*.

22.8 Demostrar que para un gas (para el que el índice de refracción es cercano a 1), el índice de refracción depende de la presión según $n_r = 1 + \text{const} \times p$, y determinar la constante de proporcionalidad. A continuación, deducir cómo se puede determinar el volumen de polarizabilidad de una molécula mediante medidas del índice de refracción de una muestra gaseosa.

22.9 El índice de refracción del benceno es constante e igual a 1.51, desde 0.4 GHz hasta 0.55 GHz (en la zona de microondas del espectro), pero después oscila entre 1.47 y 1.54. En el mismo intervalo de frecuencias, el metilbenceno tiene un índice de refracción más elevado (alrededor de 1.55), las mismas oscilaciones que el benceno y otras adicionales entre 1.52 y 1.56 alrededor de 0.4 GHz. Justificar estas observaciones.

22.10 El ácido acético vapor contiene una cierta proporción de dímeros planos, enlazados mediante enlaces de hidrógeno. La permitividad relativa del ácido acético líquido puro es 7.14 a 290 K y aumenta al hacerlo la temperatura. Sugerir una interpretación para esta última observación. ¿Qué efecto tendría una dilución isotérmica sobre la permitividad relativa de disoluciones de ácido acético en benceno?

22.11 Demostrar que la energía de interacción media de *N* átomos de diámetro *d* con una energía potencial de la forma C_6/R^6 viene dada por $U = -2N^2C_6/3Vd^3$ (*V* es el volumen en el que están confinadas las moléculas), ignorando todos los efectos de agregación. Establecer una conexión entre el parámetro de van der Waals *a* y C_6 a partir de $n^2a/V^2 = (\partial U/\partial V)_T$.

22.12 Suponer que el término repulsivo en un potencial de Lennard-Jones (12, 6) es reemplazado por una función exponencial de la forma $e^{-r/d}$. Esbozar la forma de la energía potencial y establecer la distancia a la que aparece un mínimo.

22.13 La *densidad de energía de cohesion*, $\mathcal{U}$, se define como U/V, siendo *U* la energía potencial media de atracción en la muestra y *V* su volumen. Demostrar que $\mathcal{U} = -\frac{1}{2}\mathcal{N}^2\int V(R)\,d\tau$, donde $\mathcal{N}$ es la densidad numérica de moléculas, $V(R)$ su energía potencial atractiva y donde la integración se extiende desde *d* al infinito y sobre todos los ángulos. Continuar demostrando que la densidad de energía de cohesión de una distribución uniforme de moléculas que interaccionan mediante una atracción de van der Waals de la forma $-C_6/R^6$ es igual a $(2\pi/3)(N_A^2/d^3M^2)\rho^2C_6$, donde ρ es la densidad de la muestra sólida y *M* la masa molar de las moléculas.

22.14 Considerar la colisión entre una molécula tipo esfera rígida de radio R_1 y masa m_1 y una esfera infinitamente pesada e impenetrable de radio R_2. Representar el ángulo de dispersion θ en función del parámetro de impacto *b*. Realizar el cálculo utilizando simples consideraciones geométricas.

22.15 La dependencia de las características de dispersión de los átomos con la energía de la colisión se puede modelar como sigue. Supongamos que los dos átomos colisionantes se comportan como esferas impenetrables, como en el Problema 22.14, pero que el radio efectivo de los átomos pesados depende de la velocidad *v* de lo ligeros. Suponer que su radio efectivo depende de *v* según R_2e^{-v/v^*}, siendo v^* una constante. Para una mayor simplicidad, considerar $R_1 = \frac{1}{2}R_2$ y un parámetro de impacto $b = \frac{1}{2}R_2$. Representar el ángulo de dispersión en función de (a) la velocidad, (b) la energía cinética de aproximación.

22.16 La magnetizabilidad, ξ, y las susceptibilidades magnéticas molar y de volumen se pueden calcular a partir de las funciones de onda de las moléculas. Por ejemplo, la magnetizabilidad de un átomo hidrogenoide viene dada por la expresión $\xi = -(e^2/6m_e)\langle r^2\rangle$, siendo $\langle r^2\rangle$ el valor medio

(esperado) de r^2 en el átomo. Calcular ξ y χ_m para el estado fundamental de un átomo hidrogenoide.

22.17 El dióxido de nitrógeno, un compuesto paramagnético, está en equilibrio con su dímero, el tetraóxido de dinitrógeno, que es diamagnético. Deducir una expresión en función de la constante de equilibrio de dimerización, K, para hallar la dependencia de la susceptibilidad molar con la presión de la muestra. Sugerir qué variación de la susceptibilidad cabría esperar si se varía la temperatura a presión constante.

22.18 Una molécula de NO tiene estados electrónicos excitados térmicamente accesibles y tiene también un electrón desapareado, por lo que cabe esperar que sea paramagnética. Sin embargo, su estado fundamental no es paramagnético porque el momento magnético correspondiente al movimiento orbital del electrón desapareado prácticamente se anula con el momento magnético de spin. El primer estado excitado (a 121 cm^{-1}) es paramagnético porque el momento magnético orbital coopera, en lugar de anularlo, con el momento magnético de spin. El momento magnético de este estado es $2\mu_B$. Dado que el estado excitado es térmicamente accesible, la susceptibilidad paramagnética del NO muestra una dependencia acusada con la temperatura, incluso a temperaturas próximas a la ambiente. Calcular la susceptibilidad paramagnética del NO y representarla en función de la temperatura.

Problemas adicionales propuestos por Carmen Giunta y Charles Trapp

22.19 En el Capítulo 2 se introdujo la noción de grupos aditivos de propiedades termodinámicas. Los resultados de un estudio realizado con ordenador sobre las polarizabilidades de series homólogas de silanos saturados $Si_{2N}H_{4N+2}$ plantean la posibilidad de considerar grupos aditivos de polarizabilidades. B. Champagne, E.A. Perpète y J.-M. André [*J. Molec. Structure (Theochem)* **391**, 67 (1997)] establecen los siguientes valores para la contribución electrónica de $Si_{2N}H_{4N+2}$ a la polarizabilidad α (basados en cálculos mecanocuánticos *ab initio*):

N	1	2	3	4	5
$\alpha/(10^{-40}\ J^{-1}\ C\ m^2)$	3.495	7.766	12.40	17.18	22.04
N	6	7	8	9	
$\alpha/(10^{-40}\ J^{-1}\ C\ m^2)$	26.92	31.82	36.74	41.64	

Determinar la contribución media de esta magnitud de cada grupo Si_2H_4 adicional y calcular la desviación cuadrática media entre los valores tabulados y el mejor ajuste por grupos aditivos.

22.20 F. Luo, G.C. McBane, G. Kim, C.F. Giese y W.R. Gentry [*J. Chem. Phys.* **98**, 3564 (1993)] recogen observaciones experimentales del complejo He_2, una especie que durante mucho tiempo ha escapado a los detectores. El hecho de que la observación requiera temperaturas de alrededor de 1 mK es consistente con los estudios computacionales que sugieren que hcD_e para el He_2 está alrededor de 1.51×10^{-23} J, hcD_0 alrededor de 2×10^{-26} J y R_e de unos 297 pm. (a) Determinar los parámetros de Lennard-Jones r_0 y ε y representar el potencial de Lennard-Jones para las interacciones He-He. (b) Representar el potencial de Morse sabiendo que $a = 5.79 \times 10^{10}\ m^{-1}$.

22.21 J.J. Dannenberg, D. Liotard, P. Halvick y J.C. Rayez [*J. Chem. Phys.* **100**, 9631 (1996)] realizaron estudios teóricos sobre moléculas orgánicas consistentes en cadenas insaturadas de anillos de cuatro miembros. Los cálculos sugieren que tales compuestos tienen un gran número de spines desapareados y que, por tanto, deberían tener unas propiedades magnéticas inusuales. Por ejemplo, el estado de menor energía de compuestos de cinco anillos $C_{22}H_{14}$ (**8**) se ha calculado que tiene $S = 3$, pero se prevé que cada una de las estructuras con $S = 2$ y $S = 4$ tendrán una energía de 50 kJ mol^{-1} mayor. Calcular mediante ordenador la susceptibilidad magnética molar de estos tres niveles a 298 K. Estimar la susceptibilidad molar a 298 K si cada nivel está presente en una fracción correspondiente a su factor de Boltzmann (en la práctica, considerando que los tres niveles tienen la misma degeneración).

8

22.22 D.D. Nelson, G.T. Fraser y W. Klemperer [*Science* **238**, 1670 (1987)] estudiaron algunos complejos débilmente enlazados de amoniaco en fase gas buscando ejemplos en los que los átomos de H del NH_3 formaran enlaces de hidrógeno, y no encontraron ninguno. Por ejemplo, encontraron que el complejo entre el NH_3 y el CO_2 tiene el átomo de carbono más próximo al nitrógeno (299 pm de distancia): la molécula de CO_2 está en ángulos rectos respecto al "enlace" C–N y los átomos de H del NH_3 están dirigidos hacia afuera del CO_2. Establecen que el momento dipolar permanente de este complejo es 1.77 D. Si los átomos de N y C son los centros de las distribuciones de carga negativa y positiva, respectivamente, ¿cuál es la magnitud de estas cargas parciales (en múltiplos de e)?

22.23 A partir de los datos de la Tabla 22.1, calcular la polarización molar, la permitividad relativa y el índice de refracción del metanol a 20°C. Su densidad a esta temperatura es 0.7914 g cm^{-3}.



Macromoléculas y coloides

Tamaño y forma

23.1 Masas molares medias
23.2 Propiedades coligativas
23.3 Sedimentación
23.4 Viscosidad
23.5 Dispersión de la luz

Conformación y configuración

23.6 Ovillos aleatorios *(random coils)*
23.7 Hélices y láminas
23.8 Estructuras de orden superior

Coloides y tensioactivos

23.9 Propiedades de los coloides
23.10 Películas superficiales

Ideas clave

Lecturas adicionales

Ejercicios

Problemas

Las macromoléculas presentan propiedades y problemas que ilustran una gran variedad de principios fisicoquímicos. Para caracterizarlas es necesario dar su masa molar, su tamaño y su forma. Las moléculas son tan grandes que sus disoluciones presentan grandes desviaciones de la idealidad y es necesario desarrollar técnicas específicas que se adapten a dichas desviaciones. Aunque las formas de los grandes biopolímeros se pueden determinar por difracción de rayos X, los polímeros sintéticos en disolución tienen formas menos regulares y sólo se puede deducir su forma general. Otro problema importante está relacionado con las interacciones que determinan la forma de las moléculas. En este capítulo se analiza una amplia gama de interacciones que se extiende desde el ovillo aleatorio no estructurado hasta las fuerzas tan precisas que determinan la estructura de los polipéptidos. Los coloides y otros agregados de moléculas no unidas mediante enlaces químicos presentan algunas propiedades de las moléculas pequeñas, pero tienen características propias debidas a la gran relación área-volumen de las partíaculas que los constituyen.

Existen macromoléculas en todas partes, dentro y fuera de nosotros. Algunas son naturales: polisacáridos como la celulosa, polipéptidos como las enzimas, y ácidos nucleicos como el DNA. Otras son sintéticas o **polímeros** como el nylon y el poliestireno, formadas uniendo (y algunas veces entrelazando) pequeñas unidades llamadas **monómeros**. La vida en todas sus formas, desde su naturaleza intrínseca hasta su interacción tecnológica con el entorno, es la química de las macromoléculas.

Las macromoléculas plantean problemas especiales entre los que se incluyen la determinación de los tamaños, formas y longitudes de las cadenas poliméricas y de las grandes desviaciones respecto a la idealidad que presentan sus disoluciones. Este capítulo se centra en estas características especiales.

Tamaño y forma

Mediante la difracción de rayos X (Capítulo 21) se puede conocer la posición de casi todos los átomos de las moléculas, incluso en moléculas muy complejas. Sin embargo, existen di-

versas razones que hacen necesario el uso de otras técnicas. En primer lugar, la muestra puede ser una mezcla de moléculas con distinta longitud de cadena y distinto número de uniones cruzadas, en cuyo caso no se obtienen imágenes de rayos X suficientemente nítidas. Así, aunque todas las moléculas de la muestra fueran iguales, podría resultar imposible obtener un monocristal. Además, pese a que el trabajo con enzimas, proteínas y DNA ha mostrado lo extraordinariamente estimulantes que pueden llegar a ser estos datos, la información que se obtiene es incompleta. Por ejemplo, ¿qué se puede decir de las moléculas en su entorno natural, la célula? ¿Qué se puede decir de su cambio de forma como respuesta a alteraciones del entorno?

23.1 Masas molares medias

Una proteína pura es **monodispersa**, es decir, tiene una masa molar única y definida (puede haber pequeñas variaciones como el cambio de un aminoácido por otro, dependiendo del origen de la muestra). Sin embargo, un polímero sintético es **polidisperso**, en el sentido de que una muestra es una mezcla de cadenas de distinta longitud y distinta masa molar. En los sistemas polidispersos, las distintas técnicas que se usan en la determinación de las masas molares conducen a distintos valores medios. El promedio obtenido a partir de la osmometría (Sección 7.5e), es la **masa molar media en número** o **promedio en número**, $\overline{M}_n$, que es el valor obtenido ponderando cada masa molar por el número de moléculas presentes en la muestra que tienen dicha masa:

$$\overline{M}_n = \frac{1}{N}\sum_i N_i M_i \qquad [1]$$

donde N_i es el número de moléculas con masa molar M_i y N es el número total de moléculas. Las medidas viscosimétricas proporcionan la **masa molar media viscosa**, $\overline{M}_v$, la dispersión de la luz conduce al **promedio en peso**, $\overline{M}_w$, y las medidas de sedimentación proporcionan el **promedio-z**, $\overline{M}_z$. Aunque dichos promedios frecuentemente se consideran valores empíricos, algunos se pueden interpretar relacionándolos con la composición de la muestra. Así, la masa molar media en peso es el valor medio calculado ponderando la masa molar de las moléculas por la masa de cada una de las moléculas de la muestra:

$$\overline{M}_w = \frac{1}{m}\sum_i m_i M_i \qquad [2]$$

En esta expresión m_i es la masa total de moléculas de masa molar M_i y m es la masa total de la muestra. Ya que $m_i = N_i M_i / N_A$, dicho valor medio se puede expresar como:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \qquad (3)$$

Así, la masa molar media en peso es proporcional a la masa molar media al cuadrado. De forma similar, el promedio-z está relacionado con la masa molar media al cubo:

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \qquad (4)$$

Ejemplo 23.1 Cálculo de promedios en número y en peso

Calcular la masa molar media en número y en peso de una muestra de poli(cloruro de vinilo) a partir de los siguientes datos:

Intervalo de masas molares/(kg mol^{-1})	Masa molar media en el intervalo/(kg mol^{-1})	Masa de la muestra en cada intervalo/g
5-10	7.5	9.6
10-15	12.5	8.7
15-20	17.5	8.9
20-25	22.5	5.6
25-30	27.5	3.1
30-35	32.5	1.7

Método Las ecuaciones importantes son la 1 y la 2. Los dos valores medios se obtienen promediando la masa molar en cada intervalo con el número y masa, respectivamente, de moléculas en cada intervalo. Los números en cada intervalo se obtienen dividiendo la masa de la muestra en el intervalo por la masa molar media en dicho intervalo. Dado que el número de moléculas es proporcional a la cantidad de sustancia (número de moles), las medias en número y peso se pueden obtener directamente a partir de las cantidades en cada intervalo.

Respuesta Las cantidades en cada intervalo son las siguientes:

Intervalo	5-10	10-15	15-20	20-25	25-30	30-35
Masa molar/(kg mol^{-1})	7.50	12.5	17.5	22.5	27.5	32.5
Cantidad/mmol	1.30	0.70	0.51	0.25	0.11	0.052
					Total:	2.92

Por tanto, la masa molar media en número es:

$$\begin{aligned}\bar{M}_n/(\text{kg mol}^{-1}) &= \frac{1}{2.92}(1.3 \times 7.5 + 0.70 \times 12.5 + 0.51 \times 17.5 \\ &\quad + 0.25 \times 22.5 + 0.11 \times 27.5 + 0.052 \times 32.5) \\ &= 13\end{aligned}$$

La masa molar media en peso se puede calcular directamente a partir de los datos teniendo en cuenta que la masa total de la muestra es de 37.6 g:

$$\begin{aligned}\bar{M}_w/(\text{kg mol}^{-1}) &= \frac{1}{37.6}(9.6 \times 7.5 + 8.7 \times 12.5 \\ &\quad + 8.9 \times 17.5 + 5.6 \times 22.5 + 3.1 \times 27.5 + 1.7 \times 32.5) \\ &= 16\end{aligned}$$

Comentario Es interesante notar la diferencia entre los dos valores medios. En este caso, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.2$.

Autoevaluación 23.1 Calcular la masa molar media-z de la muestra.

[19 kg mol^{-1}]

Aunque a primera vista el hecho de tener diferentes tipos de promedios puede parecer molesto, el que tengan valores distintos proporciona una información adicional del intervalo de masas molares en la muestra: la relación $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ es conocida como el **índice de heterogeneidad** (o índice de polidispersidad). Cabe esperar que en la determinación de masas molares de proteínas los distintos valores medios coincidan, ya que la muestra es monodispersa (en caso contrario existe alguna degradación). En muestras de polímeros sintéticos existe un intervalo de masas molares y cabe esperar que los distintos valores medios sean diferentes. Los materiales sintéticos típicos presentan $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 4$. El término "monodisperso" se aplica normalmente a polímeros sintéticos para los que el índice de heterogeneidad es inferior a 1.1; las muestras comerciales de polietileno pueden ser mucho más heterogéneas, con una

relación cercana a 30. En el caso de polímeros sintéticos, una distribución de masas molares estrecha suele tener como consecuencia una elevada cristalinidad y, por tanto, densidad y punto de fusión elevados. La dispersión de los valores se controla con la elección del catalizador y las condiciones de reacción (Sección 26.1).

El método más directo para determinar masas molares es la espectrometría de masas. Sin embargo, hasta hace poco dicha técnica ha tropezado con la dificultad de la vaporización de la muestra. El problema se ha resuelto incrustando la macromolécula en un sustrato; el sustrato se vaporiza y arrastra con él a la macromolécula.

23.2 Propiedades coligativas

Los métodos clásicos para la determinación de masas molares utilizan propiedades coligativas (Sección 7.5). Para las macromoléculas, el número de moléculas en disolución puede ser muy pequeño aunque la masa de soluto sea apreciable, de manera que sólo la osmometría resulta ser suficientemente sensible; el procedimiento está descrito e ilustrado en la Sección 7.5e. La osmometría es útil hasta masas molares inferiores a 100 kg mol^{-1}. Su límite inferior de alrededor de 8 kg mol^{-1} viene fijado por el uso de membranas que permiten el paso a estas moléculas relativamente pequeñas.

Las macromoléculas dan disoluciones muy lejanas de la idealidad. En parte se debe a que, al ser tan grandes, desplazan gran cantidad de disolvente en lugar de disolverse reemplazando simplemente las moléculas de disolvente con una distorsión inapreciable. Además, su gran tamaño implica grandes volúmenes excluidos: una molécula no puede desplazarse libremente a través de la disolución, porque está excluida de las regiones ocupadas por las demás. Existen también contribuciones importantes a la energía de Gibbs por parte de la entalpía de disolución, principalmente porque las interacciones disolvente-disolvente son más favorables que las interacciones macromolécula-disolvente que las reemplazan.

El coeficiente osmótico del virial, B (ver Ec. 7.38), surge en gran parte del efecto del volumen excluido. Si consideramos que una disolución de una macromolécula se forma por adición sucesiva de macromoléculas, cada una de las cuales es excluida por las precedentes, el valor de B resulta

$$B = \tfrac{1}{2} N_A v_P \qquad (5)$$

siendo v_P el volumen excluido por una sola molécula.

Ejemplo 23.2 Cálculo del volumen de moléculas de polímero

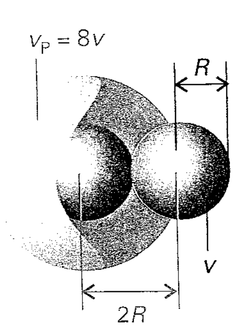
Utilizar la información del Ejemplo 7.5 para estimar el volumen de las moléculas de polímero consideradas como esferas rígidas.

Método El volumen excluido de moléculas esféricas de volumen v es $v_P = 8v$, ya que la separación mínima de dos esferas es la suma de sus radios (Fig. 23.1). Estimar v_P a partir del coeficiente osmótico del virial B utilizando la Ec. 5. Determinar B a partir de la pendiente de la gráfica representada en la Fig. 7.25, tal como se utilizó en el Ejemplo 7.5:

$$\frac{h}{c} = \frac{RT}{\rho g \bar{M}_n}\left(1 + \frac{B}{\bar{M}_n}c\right)$$

Respuesta En el Ej. 7.5 se vio que la ordenada en el origen $RT/\rho g\bar{M}_n$ era 0.21 cm/(g L^{-1}). La pendiente de la línea recta de la Figura 7.25, que es igual a $(RT/\rho g\bar{M}_n) \times B/\bar{M}_n$, es 0.073 (cm g^{-1} L)/(g L^{-1}). De aquí se deduce:

$$\frac{\text{pendiente}}{\text{ordenada}} = \frac{B}{\bar{M}_n} = \frac{0.073\ (\text{cm g}^{-1}\ \text{L})/(\text{g L}^{-1})}{0.21\ \text{cm g}^{-1}\ \text{L}} = \frac{0.35}{\text{g L}^{-1}}$$



23.1 El volumen excluido en el que el centro de una molécula no puede penetrar es $8v$, siendo v el volumen de una molécula.

Por tanto:

$$B = (0.35/g\ L^{-1}) \times (123 \times 10^3\ g\ mol^{-1}) = 4.3 \times 10^4\ L\ mol^{-1}$$

A partir de la Ecuación 5 se puede calcular:

$$v_P = \frac{2B}{N_A} = 1.4 \times 10^{-22}\ m^3$$

A partir de este valor de v_P se deduce que el volumen de la molécula es aproximadamente de $1.8 \times 10^4\ nm^3$.

Comentario El radio de la molécula es aproximadamente de 16 nm.

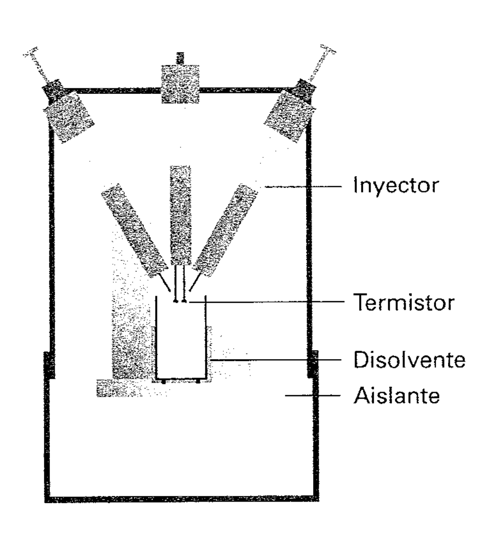
Autoevaluación 23.2 Las alturas medidas en otra muestra en el mismo disolvente y a la misma temperatura son: 0.22, 0.53, 1.39, 3.32, 5.02 cm. Calcular la masa molar y el volumen molecular del soluto.

[14 kg mol^{-1}, $9 \times 10^{-23}\ m^3$]

En términos generales, el volumen excluido contribuye a la entropia de exceso de la disolución (la variación de entropía en exceso respecto al valor ideal, Sección 7.4) mientras que las atracciones y repulsiones entre macromoléculas contribuyen a la entalpía de exceso. Para la mayoria de los sistemas soluto-disolvente existe una única temperatura (no siempre alcanzable experimentalmente) en la que estos efectos se anulan y la disolución es virtualmente ideal. Esta temperatura (análoga a la temperatura de Boyle para gases reales) en la que el coeficiente osmótico del virial B es cero, es la llamada **temperatura de Flory** o **temperatura θ**. Por ejemplo, para el poliestireno en ciclohexanó $\theta \approx 306$ K, dependiendo el valor exacto de la masa molar del polímero. Una disolución que se encuentra a su temperatura θ se denomina **disolución θ**. Dado que una disolución θ se comporta prácticamente como ideal, sus propiedades termodinámicas y estructurales son más fáciles de describir, a pesar de que la concentración puede no ser baja. En términos moleculares, en una disolución θ las moléculas están en condiciones no perturbadas, mientras que en otras disoluciones el ovillo molecular se expande o contrae en función de las interacciones con el disolvente.

(a) Osmometría en fase vapor

En la técnica de la **osmometría en fase vapor**, se coloca una gota de la disolución en un termistor (una sonda de temperatura de semiconductor) y una gota de disolvente en otro (Fig. 23.2). Las dos gotas están rodeadas por una atmósfera de vapor del disolvente. Dado que la presión de vapor de un disolvente en una disolución es inferior a cuando es puro, la velocidad de condensación neta del disolvente en una gota de disolución es mayor que su velocidad de condensación sobre una gota de disolvente puro. Este hecho significa que en la gota de disolución se libera más calor, de forma que el incremento de temperatura en esta gota es mayor que en la de disolvente puro. Se mide esta diferencia de temperaturas para una serie de concentraciones y se extrapola a concentración cero. La masa molar de la muestra se puede deducir a partir de esta última diferencia de temperatura, siempre que se haya efectuado la calibración con muestras de masa molar conocida. Este método no es excesivamente sensible y su aplicación se reduce a muestras de baja masa molar.



23.2 Un osmómetro de fase vapor. Los inyectores introducen gotas de disolvente y de disolución en los termistores y se anota la diferencia de temperaturas (debida a las diferentes velocidades de vaporización).

(b) Polielectrolitos y diálisis

Existen polímeros formados por cadenas con grupos ácidos como el ácido poliacrílico, $-(CH_2CHCOOH)_n-$, con grupos básicos como el nylon, $-[NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO]_n-$, o con

ambos grupos como las proteínas. Las macromoléculas, por tanto, pueden ser **polielectrolitos** y, dependiendo de su estado de ionización, **polianiones**, **policationes** o **polianfolitos** (una mezcla de carácter aniónico y catiónico).

Una consecuencia de trabajar con polielectrolitos es que antes de interpretar los datos osmóticos es absolutamente necesario conocer el grado de ionización. Por ejemplo, supóngase que la sal sódica de un polielectrolito se disocia en ν iones Na^+ y un único polianión $P^{\nu-}$, dando lugar a $\nu + 1$ partículas por cada molécula de sal disuelta. Si se supone que $\nu = 1$ cuando realmente $\nu = 10$, la estimación de la masa molar será errónea en un orden de magnitud. Sin embargo, esta dificultad se puede superar considerando otro aspecto de las macromoléculas cargadas.

Supongamos que a la disolución del polielectrolito $Na_\nu P$ se le añade NaCl y que se pone en contacto con otra disolución salina a través de una membrana semipermeable. Supongamos además que la membrana es permeable al disolvente y a los iones de la sal, pero no al polianión, situación que se da realmente en sistemas vivos donde la ósmosis es un fenómeno importante para el funcionamiento de la célula. La presencia de la sal afecta a la presión osmótica porque los aniones y cationes no pueden migrar a través de la membrana en una cuantía arbitraria. Exceptuando pequeñas diferencias de carga cerca de la membrana, origen de los potenciales de membrana, la electroneutralidad debe mantenerse a ambos lados: si migra un anión debe ir acompañado de un catión.

La presencia de elevadas concentraciones de sal a ambos lados de la membrana asegura que la diferencia efectiva de concentraciones sea debida únicamente a la presencia del polianión P a un lado de la membrana, ya que el número de cationes que provienen del polímero es insignificante respecto a los añadidos. Bajo tales circunstancias, cabe esperar que la presión osmótica venga dada por $\Pi = RT\,[P]$, independientemente del valor de ν (resultado confirmado en la *Justificación 23.1*). Por lo tanto, se puede obtener la masa molar de una forma precisa, siempre que se mida la presión osmótica en presencia de elevadas concentraciones de sal.

Justificación 23.1

Supongamos que $Na_\nu P$ a una concentración molar [P] se encuentra a un lado de la membrana y se añade NaCl al otro lado. A la izquierda (I) hay iones $P^{\nu-}$, Na^+ y Cl^-; a la derecha (D) hay Na^+ y Cl^-. La condición de equilibrio es que la energía de Gibbs del NaCl en disolución sea la misma a ambos lados de la membrana, produciéndose un flujo neto de iones Na^+ y Cl^- hasta que $G_m(\text{NaCl, I}) = G_m(\text{NaCl, D})$. Esta igualdad implica:

$$\mu^{\ominus}(\text{NaCl}) + RT\ln a_I(\text{Na}^+) + RT\ln a_I(\text{Cl}^-) = \mu^{\ominus}(\text{NaCl}) + RT\ln a_D(\text{Na}^+) + RT\ln a_D(\text{Cl}^-)$$

o bien:

$$RT\ln a_I(\text{Na}^+)a_I(\text{Cl}^-) = RT\ln a_D(\text{Na}^+)a_D(\text{Cl}^-)$$

Si se ignoran los coeficientes de actividad, ambas expresiones se igualan cuando $[Na^+]_I[Cl^-]_I = [Na^+]_D[Cl^-]_D$. Dado que los iones Na^+ son proporcionados tanto por el polielectrolito como por la sal añadida, la condición de electroneutralidad implica que $[Na^+]_I = [Cl^-]_I + \nu[P]$ y $[Na^+]_D = [Cl^-]_D$. Estas ecuaciones se pueden combinar y obtener expresiones para las diferencias de concentración de iones a través de la membrana:

$$[\text{Na}^+]_I - [\text{Na}^+]_D = \frac{\nu\,[P][\text{Na}^+]_I}{[\text{Na}^+]_I + [\text{Na}^+]_D} = \frac{\nu\,[P][\text{Na}^+]_I}{2[\text{Cl}^-] + \nu\,[P]}$$

$$[\text{Cl}^-]_I - [\text{Cl}^-]_D = -\frac{\nu[P][\text{Cl}^-]_I}{[\text{Cl}^-]_I + [\text{Cl}^-]_D} = -\frac{\nu[P][\text{Cl}^-]_I}{2[\text{Cl}^-]} \qquad (6)$$

donde $[Cl^-] = \frac{1}{2}([Cl^-]_I + [Cl^-]_D)$. La cantidad $[Cl^-]$ es la concentración media de Cl^- a ambos lados de la membrana.

La etapa final consiste en observar que la presión osmótica depende de la diferencia en el número de partículas de soluto a ambos lados de la membrana. La ecuación de van't Hoff $\Pi = RT$[soluto] se expresa como:

$$\Pi = RT\{([P] + [Na^+]_I + [Cl^-]_I - ([Na^+]_D + [Cl^-]_D)\}$$

$$= RT[P](1 + B[P]) \qquad B = \frac{v^2[Cl^-]_D}{4[Cl^-]^2 + 2v[Cl^-]_I[P]} \qquad (7)$$

Cuando la cantidad de sal añadida es tan grande que $[Cl^-]_I$ y $[Cl^-]_D$ son mucho mayores que [P], entonces $B[P] \ll 1$ y dicha expresión se reduce a la mencionada en el texto.

La adición de sal introduce una segunda consideración. Normalmente interesa conocer en qué grado los iones están enlazados a las macromoléculas, especialmente cuando están separados por una membrana, como ocurre en la pared celular. Las ecuaciones

$$[Na^+]_I - [Na^+]_D = \frac{v[P][Na^+]_I}{2[Cl^-] + v[P]}$$

$$[Cl^-]_I - [Cl^-]_D = -\frac{v[P][Cl^-]_I}{2[Cl^-]} \qquad (8)$$

deducidas en la *Justificación 23.1* muestran que los cationes dominarán sobre los aniones en el compartimento que contiene el polianión (la diferencia de concentración es positiva para el Na^+ y negativa para el Cl^-) como resultado de las condiciones de equilibrio y electroneutralidad. La distribución en equilibrio de los iones en dos compartimentos en contacto a través de una membrana semipermeable, uno de los cuales contiene un polielectrolito, se denomina **equilibrio de Donnan**.

Ejemplo 23.3 Análisis de un equilibrio de Donnan

Supóngase que dos volúmenes iguales de NaCl (aq) 0.200 M están separados por una membrana. Se añade al compartimento izquierdo una macromolécula de masa molar 55 kg mol^{-1} que no puede pasar a través de la membrana, en forma de sal sódica Na_6P a una concentración de 50 g L^{-1}. Calcular las concentraciones molares de Na^+ y Cl^- en cada compartimento.

Método Las sumas de las concentraciones en equilibrio de Na^+ y Cl^- en cada compartimento son:

$$[Na^+]_I + [Na^+]_D = [Cl^-]_I + [Cl^-]_D + v[P] = 2[Cl^-] + v[P]$$

Después se considera $[Cl^-] = 0.200$ mol L^{-1}.

Respuesta Dado que $[P] = 9.1 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}, se deduce

$$[Na^+]_I - [Na^+]_D = \frac{6 \times (9.1 \times 10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}) \times [Na^+]_I}{2 \times (0.200\ \text{mol L}^{-1}) + 6 \times (9.1 \times 10^{-4}\ \text{mol L}^{-1})}$$

y la suma anterior da:

$$[Na^+]_I + [Na^+]_D = 2 \times (0.200\ \text{mol L}^{-1}) + 6 \times (9.1 \times 10^{-4}\ \text{mol L}^{-1})$$

$$= 0.405\ \text{mol L}^{-1}$$

Las soluciones a ambas ecuaciones son

$$[Na^+]_I = 0.204\ \text{mol L}^{-1} \qquad [Na^+]_D = 0.201\ \text{mol L}^{-1}$$

Entonces,

$$[Cl^-]_D = [Na^+]_D = 0.201 \text{ mol L}^{-1}$$
$$[Cl^-]_I = [Na^+]_I - 6[P] = 0.199 \text{ mol L}^{-1}$$

Comentario Los iones Na^+ se acumulan ligeramente en el compartimento que contiene la macromolécula.

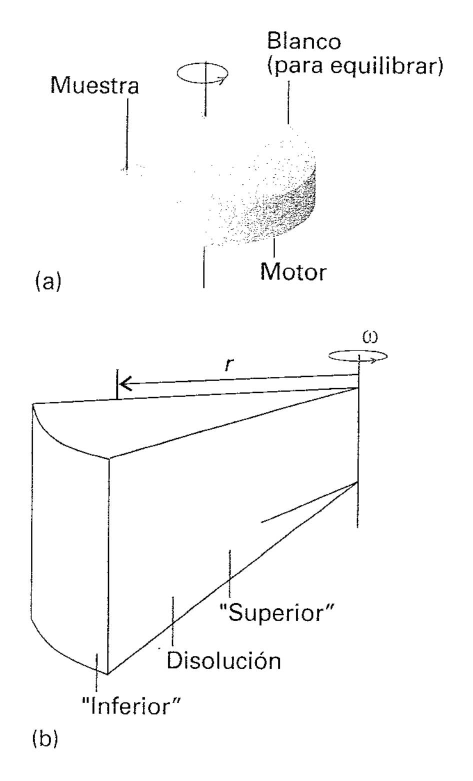
Autoevaluación 23.3 Repetir los cálculos para NaCl (aq) 0.300 M y un polielectrolito $Na_{10}P$ de masa molar 33 kg mol^{-1} a una concentración de 50.0 g L^{-1}.

[Na: 0.311 mol L^{-1}, 0.304 mol L^{-1}]

23.3 Sedimentación

En un campo gravitario las partículas pesadas se depositan en la base de una columna de disolución mediante un proceso conocido como **sedimentación**. La velocidad de sedimentación depende de la intensidad del campo y de la masa y forma de las partículas. Las moléculas esféricas (en general, las moléculas compactas) sedimentan más rápidamente que las alargadas o las extendidas. Por ejemplo, las hélices de DNA sedimentan cuando están desnaturalizadas formando un ovillo, de manera que las velocidades de sedimentación se pueden usar para estudiar el proceso de desnaturalización. Cuando la muestra está en equilibrio, las partícullas se hallan dispersas en un amplio margen de alturas de acuerdo con la distribución de Boltzmann (el campo gravitatorio compite con el efecto agitador del movimiento térmico). La distribución de las alturas depende de la masa de las moléculas, por lo que el estudio de dicha distribución en equilibrio proporciona otro método para calcular masas molares.

Normalmente, la sedimentación es un proceso muy lento pero puede acelerarse reemplazando el campo gravitatorio por un campo centrífugo. Este último se puede alcanzar en una ultracentrífuga, que consiste esencialmente en un cilindro que puede rotar a alta velocidad en torno a su eje axial con la muestra colocada en una celda situada en la parte exterior (Fig. 23.3). Las ultracentrífugas modernas pueden generar aceleraciones equivalentes a alrededor de 10^5 veces la de la gravedad ("10^5 *g*"). Inicialmente la muestra es uniforme, pero el límite superior (el interno) del soluto se desplaza hacia el exterior a medida que avanza el proceso de sedimentación.



23.3 (a) Cabeza de una ultracentrífuga. La muestra situada sobre un lado se equilibra mediante un blanco en situación diametralmente opuesta.
(b) Detalle de la cavidad de la muestra; la superficie "superior" es la más interna y la fuerza centrífuga produce la sedimentación hacia la parte exterior; una partícula situada a un radio r experimenta una fuerza de magnitud $mr\omega^2$.

(a) La velocidad de sedimentación

Una partícula de soluto de masa m tiene una masa efectiva $m_{ef} = bm$ como consecuencia del empuje del medio, con

$$b = 1 - \rho v_s \tag{9}$$

donde ρ es la densidad de la disolución, v_s es el volumen específico parcial del soluto ($v_s = (\partial V/\partial m_B)_T$, siendo m_B la masa total de soluto) y ρv_s es la masa de disolvente desplazada por gramo de soluto. Las partículas de soluto que se encuentran a una distancia r del eje de un rotor que gira a una velocidad angular ω experimentan una fuerza centrífuga de magnitud $m_{ef}r\omega^2$. La aceleración hacia el exterior que origina esta fuerza centrífuga se contrarresta con una fuerza de rozamiento proporcional a la velocidad, s, de las partículas a través del medio. Esta fuerza se describe como fs, siendo f el **coeficiente de fricción**. Las partículas adquieren una **velocidad de desplazamiento**, una velocidad estacionaria a través del medio, que se obtiene igualando las dos fuerzas $m_{ef}r\omega^2$ y fs. Estas fuerzas son iguales cuando

$$s = \frac{m_{ef}r\omega^2}{f} = \frac{bmr\omega^2}{f} \tag{10}$$

La velocidad de desplazamiento depende de la velocidad angular y del radio, resultando útil definir la **constante de sedimentación**, S, como:

$$S = \frac{s}{r\omega^2} \qquad [11]$$

Así, dado que la masa media de una molécula está relacionada con su masa molar media $\overline{M}_n$, a través de $m = \overline{M}_n/N_A$,

$$S = \frac{b\overline{M}_n}{f N_A} \qquad (12)$$

Ejemplo 23.4 Determinación de una constante de sedimentación

Se estudió a 25°C la sedimentación de seroalbúmina bovina (BSA). La posición inicial del soluto era de 5.50 cm del eje de rotación y durante la centrifugación a 56 850 r.p.m. se desplazó como se indica a continuación:

t/s	0	500	1000	2000	3000	4000	5000
r/cm	5.50	5.55	5.60	5.70	5.80	5.91	6.01

Calcular el coeficiente de sedimentación.

Método La Ec. 11 se puede interpretar como una ecuación diferencial $s = \mathrm{d}r/\mathrm{d}t$ que permite obtener r en función de t. La expresión integrada sugerirá cómo representar los datos y obtener la constante de sedimentación.

Respuesta La Ec. 11 se puede expresar como

$$\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t} = r\omega^2 S$$

que se integra a

$$\ln \frac{r}{r_0} = \omega^2 S t$$

Por tanto, una representación de $\ln(r/r_0)$ frente a t debe ser una línea recta de pendiente $\omega^2 S$. Utilizando $\omega = 2\pi\nu$, con ν en ciclos por segundo, se construye la siguiente tabla:

t/s	0	500	1000	2000	3000	4000	5000
$100 \ln(r/r_0)$	0	0.900	1.80	3.57	5.31	7.19	8.87

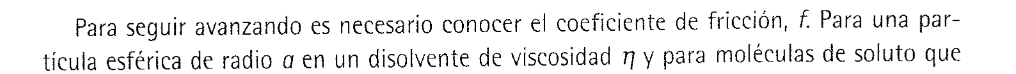
La línea recta obtenida (Fig. 23.4) tiene una pendiente de 1.78×10^{-5}, de manera que $\omega^2 S = 1.78 \times 10^{-5}\,\mathrm{s}^{-1}$. Dado que $\omega = 2\pi \times (56\,850/60)\,\mathrm{s}^{-1} = 5.95 \times 10^3\,\mathrm{s}^{-1}$, se deduce que $S = 5.02 \times 10^{-13}$ s.

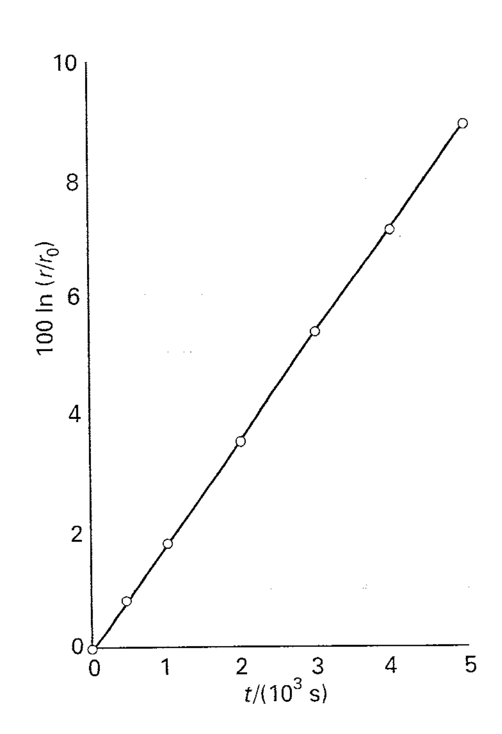
Comentario Más adelante se desarrollará este resultado. La unidad 10^{-13} s a menudo se conoce como "svedberg" y se denota como Sv; en este caso $S = 5.02$ Sv. Se obtienen resultados más precisos extrapolando a concentración cero.

Autoevaluación 23.4 Calcular la constante de sedimentación a partir de los siguientes datos (las restantes condiciones son las mismas que en el ejercicio anterior):

t/s	0	500	1000	2000	3000	4000	5000
r/cm	5.65	5.68	5.71	5.77	5.84	5.90	5.97

[3.11 Sv]





23.4 Representación de los datos del Ejemplo 23.4.

Para seguir avanzando es necesario conocer el coeficiente de fricción, f. Para una partícula esférica de radio a en un disolvente de viscosidad η y para moléculas de soluto que

Tabla 23.1* Coeficientes de fricción y geometría molecular**

a/b	Prolate	Oblate
2	1.04	1.04
4	1.18	1.17
6	1.31	1.28
8	1.43	1.37
10	1.54	1.46

* Se pueden encontrar más valores y expresiones analíticas en la *Sección de datos* al final del volumen.
** Las entradas son la relación f/f_0 donde $f_0 = 6\pi\eta c$ siendo $c = (ab^2)^{1/3}$ para un elipsoide alargado (prolate) y $c = (a^2b)^{1/3}$ para un elipsoide achatado (oblate); $2a$ es el eje mayor y $2b$ es el eje menor.

Tabla 23.2* Coeficientes de difusión en agua a 20°C

	$M/(\text{kg mol}^{-1})$	$D/(\text{m}^2\ \text{s}^{-1})$
Sacarosa	0.342	$4{,}59 \times 10^{-10}$
Lisozima	14.1	$1{,}04 \times 10^{-10}$
Hemoglobina	68	$6{,}9 \times 10^{-11}$
Colágeno	345	$6{,}9 \times 10^{-12}$

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos*.

no son muy pequeñas comparadas con las del disolvente, f viene dado por la **ecuación de Stokes**

$$f = 6\pi a\eta \qquad (13)$$

Para moléculas esféricas:

$$S = \frac{b\bar{M}_n}{6\pi a\eta N_A} \qquad (14)$$

de manera que S permite determinar tanto $\bar{M}_n$ como a. Si las moléculas no son esféricas se usan los valores de f dados en la Tabla 23.1. Como es habitual, cuando se trabaja con macromoléculas, las medidas se deben realizar para una serie de concentraciones y extrapolar a concentración cero, con el fin de evitar las complicaciones que surgen de las interacciones entre moléculas voluminosas.

Por lo visto, hasta este momento, parece que para determinar la masa molar a partir del valor de S sea necesario conocer el radio de la molecula, a (y en general, el coeficiente de fricción, f). Afortunadamente, el problema se puede evitar utilizando la **ecuación de Stokes-Einstein** que relaciona f con el coeficiente de difusión, D:

$$f = \frac{kT}{D} \qquad (15)$$

El coeficiente de difusión es una medida de la velocidad a la que se mueven las moléculas bajo un gradiente de concentración (se analiza en detalle en la Sección 24.11); dicho coeficiente se puede medir observando la velocidad a la que se desplaza la frontera de la disolución o la velocidad a la que una disolución concentrada se difunde en otra más diluida. En la Tabla 23.2 se recogen algunos valores típicos de coeficientes de difusión. Dicho coeficiente también se puede determinar mediante dispersión de la luz (Sección 23.5). A partir de las ecuaciones 12 y 15 se deduce:

$$\bar{M}_n = \frac{SRT}{bD} \qquad (16)$$

Este resultado es independiente de la forma de las moléculas de soluto y nos indica que se pueden calcular masas molares combinando medidas de velocidades de sedimentación y de difusión (para obtener S y D, respectivamente).

(b) Equilibrio de sedimentación

La dificultad en la utilización de velocidades de sedimentación para calcular masas molares reside en las imprecisiones ligadas a la determinación de los coeficientes de difusión, como las generadas por la difuminación de la frontera de separación por corrientes de convección. Este problema se puede evitar permitiendo al sistema que alcance el equilibrio, de manera que la determinación de D ya no sea relevante. Como se verá en la *Justificación 23.2*, se puede obtener la masa molar promedio en peso a partir de la relación de concentraciones de macromoléculas a dos radios distintos de una centrífuga que trabaja a una frecuencia angular ω:

$$\bar{M}_w = \frac{2RT}{(r_2^2 - r_1^2)b\omega^2} \ln \frac{c_2}{c_1} \qquad (17)$$

Un tratamiento alternativo permite calcular el promedio-z. En esta técnica la centrífuga gira más lentamente que en el método de las velocidades de sedimentación para evitar que el soluto quede presionado en una fina película contra el extremo de la celda. Trabajando a tan bajas velocidades, pueden necesitarse días para alcanzar el equilibrio.

Justificación 23.2

La distribución de partículas es el resultado del balance entre el efecto de la fuerza centrífuga y el efecto dispersivo de la difusión bajo un gradiente de concentración. La energía cinética de una partícula de masa efectiva m y de radio r en un rotor que gira a una frecuencia ω es $\frac{1}{2}m\omega^2r^2$, de manera que el potencial químico total a un radio r es $\bar{\mu}(r) = \mu(r) - \frac{1}{2}M\omega^2r^2$, donde $\mu(r)$ es la parte que depende de la concentración de soluto. La condición de equilibrio es que el potencial químico sea constante, de manera que

$$\left(\frac{\partial\bar{\mu}}{\partial r}\right)_T = \left(\frac{\partial\mu}{\partial r}\right)_T - M\omega^2r = 0$$

Para evaluar la derivada parcial de μ, se puede escribir

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial r}\right)_T = \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_{T,c}\left(\frac{\partial p}{\partial r}\right)_{T,c} + \left(\frac{\partial\mu}{\partial c}\right)_{T,p}\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{T,p}$$

$$= Mv\omega^2r\rho + RT\left(\frac{\partial \ln c}{\partial r}\right)_{T,p}$$

Este primer resultado se deduce del hecho de que $(\partial\mu/\partial p)_T = V_m$, el volumen molar parcial, y $V_m = Mv$. También se considera que la presión hidrostática en r es $p(r) = p(r_0) + \frac{1}{2}\rho\omega^2(r^2 - r_0^2)$, donde r_0 es el radio de la superficie del líquido en el tubo (la posición del menisco) y ρ la densidad de la disolución. El término de concentración aparece a partir de la expresión $\mu = \mu^{\ominus} + RT\ln c$. Por tanto, la condición de equilibrio es:

$$Mr\omega^2(1 - v\rho) - RT\left(\frac{\partial \ln c}{\partial r}\right)_{T,p} = 0$$

y, a temperatura constante,

$$\mathrm{d}\ln c = \frac{Mr\omega^2(1 - v\rho)\mathrm{d}r}{RT}$$

Integrando esta expresión se obtiene la Ec. 17.

(c) Electroforesis

Muchas macromoléculas estan cargadas y se mueven como respuesta a un campo eléctrico: este movimiento se conoce como **electroforesis**. En la **electroforesis sobre gel** la migración tiene lugar sobre un gel de poliamida con enlaces cruzados. Las movilidades de las macromoléculas dependen de sus formas y de sus masas, alcanzando una velocidad constante cuando la fuerza eléctrica $ez\mathcal{E}$ (donde z es la carga y $\mathcal{E}$ el campo eléctrico) se iguala a la de rozamiento, fs.

Una manera de obviar el problema que representa no conocer ni la forma hidrodinámica de una macromolécula ni su carga es desnaturalizarla de una forma controlada. Un compuesto que ha resultado ser muy útil para este fin es el dodecilsulfato de sodio ya que desnaturaliza las proteínas, sea cual sea su forma inicial, formando complejos con ellas en forma de barra. Teniendo en cuenta que la mayoría de las proteínas se enlazan a una cantidad constante del anión por unidad de masa, se puede regular correctamente la carga de la molécula de proteína. La masa molar de la proteína se determina comparando su movilidad en forma complejada con muestras estándar.

La carga de una proteína, y por tanto su velocidad de migración, dependen del pH. Este hecho que en principio parece una dificultad puede emplearse para distinguir proteínas. Por ejemplo, la velocidad de migración de la hemoglobina de personas que padecen deter-

minadas anemias es distinta de la de personas que no padecen esta enfermedad; la diferencia es un indicador de que hay algún cambio en la molécula, que ha sido asignado a la presencia del residuo de un aminoácido distinto en la cadena polipeptídica.

(d) Cromatografía por exclusión de tamaño

Las técnicas descritas hasta este momento presentan ciertos inconvenientes, como el excesivo tiempo necesario para obtener los datos finales, y además sus resultados son a menudo difíciles de interpretar. La mayoría de estas dificultades se han subsanado mediante una técnica que emplea perlas de un material polimérico poroso de alrededor de 0.1 mm de diámetro que captura las moléculas selectivamente, según su tamaño. En esta técnica de **cromatografía por exclusión de tamaño** (SEC) o **cromatografía por permeación de gel** (GPC), que es la más empleada actualmente para la determinación de masas molares de polímeros, una disolución de la muestra de polímero se filtra mediante una columna. Las moléculas pequeñas, que pueden penetrar en la estructura porosa del gel, necesitan tiempos de elución largos mientras que las grandes pasan rápidamente. La masa molar media de la macromolécula se puede determinar comparando los tiempos de elución en una determinada columna calibrada con muestras patrón.

El intervalo de masas molares que se pueden determinar con esta técnica se puede variar seleccionando distintos materiales poliméricos. Los tiempos de elución dependen de una manera compleja de la forma de la molécula, obteniéndose mejores resultados con moléculas esféricas. Para el estudio de polímeros no polares en disolventes no polares se emplean geles de poliestireno y para sistemas polares se usan geles porosos de vidrio. Dado que la elución se realiza bajo presión, la determinación de masas molares se puede realizar en pocos minutos, contrastando con los tiempos necesarios en las técnicas clásicas. Además, se pueden obtener medidas altamente precisas con sólo unos miligramos de muestra.

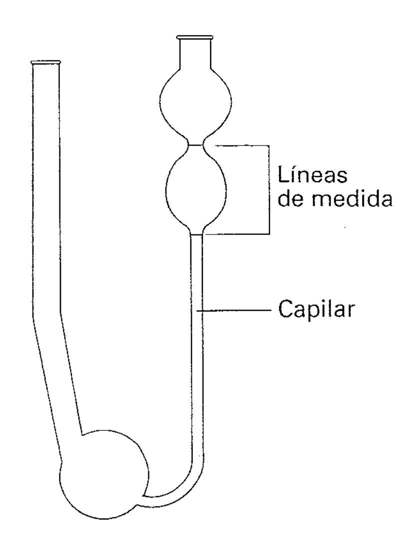
23.4 Viscosidad

La presencia de una macromolécula afecta considerablemente a la viscosidad de un disolvente, incluso a bajas concentraciones, porque las moléculas grandes modifican el flujo del fluido en la región que las rodea. A bajas concentraciones, la viscosidad de una disolución, η, está relacionada con la del disolvente, η_0, mediante la relación:

$$\eta = \eta_0(1 + [\eta]c + \cdots) \qquad (18)$$

La **viscosidad intrínseca**, $[\eta]$, es el análogo a un coeficiente del virial y tiene dimensiones de 1/concentración. A partir de la Ec. 18 se deduce

$$[\eta] = \lim_{c\to 0}\left(\frac{\eta - \eta_0}{c\eta_0}\right) = \lim_{c\to 0}\left(\frac{\eta/\eta_0 - 1}{c}\right) \qquad (19)$$

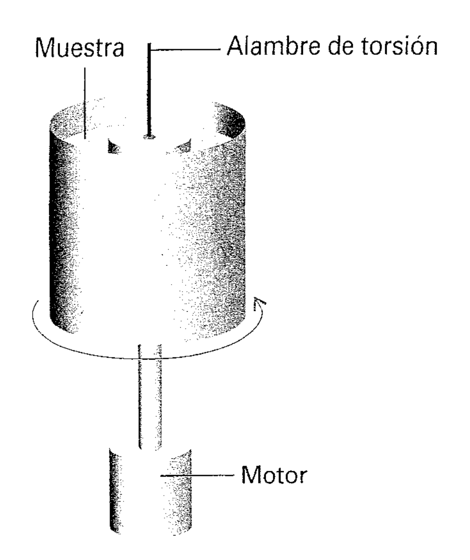


23.5 Un viscosímetro de Ostwald. La viscositad se mide registrando el tiempo necesario para que el líquido pase entre las dos señales.

Las viscosidades se pueden medir de diferentes formas. La Figura 23.5 muestra un **viscosímetro de Ostwald**, donde se mide el tiempo necesario para que la disolución pase a través de un capilar y se compara con el tiempo empleado por una muestra estándar. El método es muy adecuado para la determinación de $[\eta]$ ya que la relación entre las viscosidades de la disolución y del disolvente es proporcional a los tiempos t y t_0, una vez corregidas las distintas densidades ρ y ρ_0:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \times \frac{\rho}{\rho_0} \qquad (20)$$

(En la práctica, las densidades no suelen ser significativamente distintas.) Esta relación se puede utilizar directamente en la Ec. 19. También se usan viscosímetros en forma de cilindros rotatorios concéntricos (Fig. 23.6) donde se controla el par de fuerzas (torque) en el cilindro interno mientras se hace girar el externo. Estos **viscosímetros de tambor rotatorio**



23.6 Un viscosímetro de tambor rotatorio. Se mide el torque en el cilindro interno cuando se hace rotar el recipiente exterior.

Tabla 23.3* Viscosidad intrínseca

Macromolécula	Disolvente	θ/°C	K/(cm^3 g^{-1})	a
Poliestireno	Benceno	25	9.5×10^{-3}	0.74
Poliisobutileno	Benceno	23	8.3×10^{-2}	0.50
Diferentes proteínas	Hidrocloruro de guanidina + $HSCH_2CH_2OH$		7.2×10^{-3}	0.66

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos*.

presentan la ventaja sobre los de tipo Ostwald de que el gradiente de esfuerzos entre los cilindros es más simple que en el capilar, por lo que el flujo no newtoniano se puede estudiar con más facilidad.

La interpretación de las medidas de viscosidad presenta múltiples complicaciones y la mayoría de los estudios están basados en observaciones empíricas. La determinación de masas molares normalmente está basada en la comparación con patrones que suelen ser muestras monodispersas. No obstante, se han planteado diversas relaciones empíricas que facilitan tales determinaciones. Por ejemplo, se ha observado que disoluciones θ de macromoléculas se ajustan a la **ecuación de Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada**:

$$[\eta] = K\bar{M}_v^a \tag{21}$$

donde K y a son constantes que dependen de la macromolécula y del disolvente (Tabla 23.3); la ecuación proporciona la masa molecular media viscosa $\bar{M}_v$. Por ejemplo, las disoluciones de poli(γ-bencil-L-glutamato) en su forma rígida de tipo barra tienen una viscosidad intrínseca alrededor de cuatro veces más grande que cuando se desnaturalizan y se convierten en un ovillo. Por el contrario, las disoluciones de ribonucleasa natural son menos viscosas que las de la forma desnaturalizada, hecho que indica que la forma natural es más compacta que la desnaturalizada.

Ejemplo 23.5 Utilización de la viscosidad intrínseca para determinar masas molares

A 25°C se han medido las viscosidades de una serie de disoluciones de poliestireno en tolueno, obteniéndose los siguientes resultados:

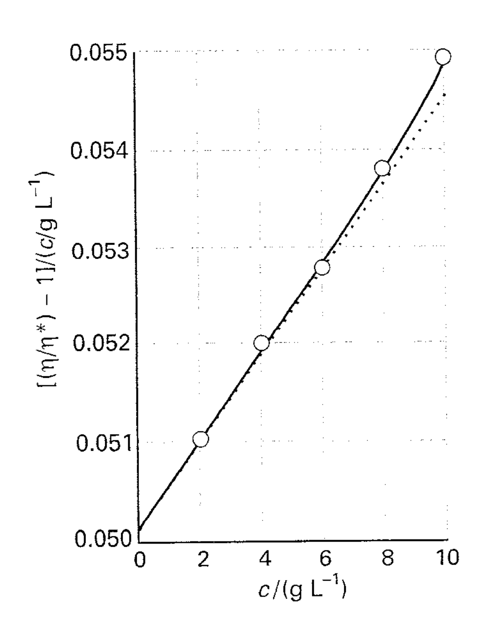
c/(g L^{-1})	0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
η/(10^{-4} kg m^{-1} s^{-1})	5.58	6.15	6.74	7.35	7.98	8.64

Calcular la viscosidad intrínseca y estimar la masa molar del polímero usando la Ecuación 21 con $K = 3.80 \times 10^{-5}$ L g^{-1} y $a = 0.63$.

Método La viscosidad intrínseca está definida en la Ecuación 19; por tanto, encontrar esta relación y extrapolar a $c = 0$. En la Ec. 21 $\bar{M}_v$ tiene unidades de g mol^{-1}.

Respuesta Se construye la siguiente tabla:

c/(g L^{-1})	0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
η/η_0	1	1.102	1.208	1.317	1.430	1.549
$100[(\eta/\eta_0) - 1]/(c/\text{g L}^{-1})$		5.11	5.20	5.28	5.38	5.49



23.7 Gráfica usada en la determinación de la viscosidad intrínseca, que se toma como la ordenada en el origen a $c = 0$; ver Ejemplo 23.5.

En la Figura 23.7 se representan los valores obtenidos. La extrapolación a $c = 0$ es 0.0504, de manera que $[\eta] = 0.0504$ L g^{-1}. Por tanto:

$$\bar{M}_v = \left(\frac{[\eta]}{K}\right)^{1/a} = 9.0 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$$

Comentario Cuando $\eta \approx \eta_0$,

$$\ln\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right) = \ln\left(1 + \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}\right) \approx \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1$$

Esta relación es exacta en el límite en que η coincide con η_0, lo cual es cierto cuando $c = 0$. Por tanto $[\eta]$ se puede también definir como el límite de $(1/c) \ln (\eta / \eta_0)$ cuando $c \to 0$. La ordenada en el origen se puede identificar mejor si se representan ambas funciones.

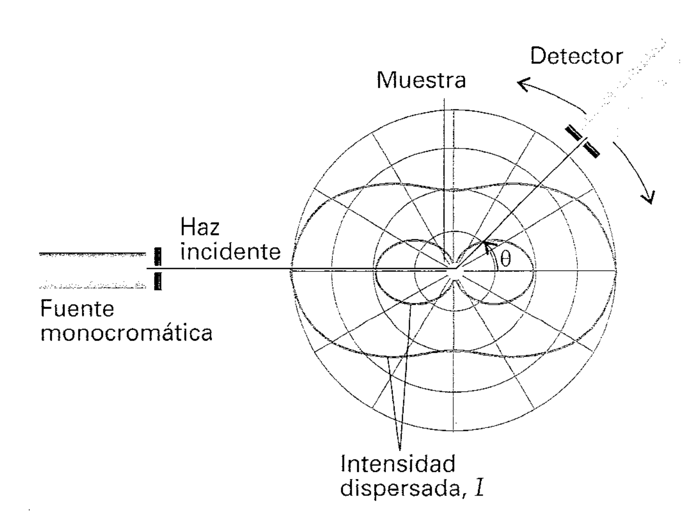
Autoevaluación 23.5 Evaluar la masa molecular viscosa empleando la segunda representación. [90 kg mol^{-1}]

En algunos casos se ha hallado que el fluido es no newtoniano en el sentido de que la viscosidad de la disolución cambia cuando aumenta la velocidad de flujo. Una disminución de la viscosidad con el incremento de la velocidad de flujo indica la presencia de grandes moléculas tipo barra que el flujo orienta para que se deslicen unas sobre otras con mayor facilidad. En casos excepcionales, la tensión originada por el flujo es tan grande que las moléculas se rompen, ocasionando complicaciones adicionales a la viscosidad.

23.5 Dispersión de la luz

Cuando una radiación electromagnética incide sobre un objeto hace oscilar la distribución de electrones y provoca que éstos emitan radiación. Si el medio es perfectamente homogéneo (por ejemplo, un cristal perfecto o una muestra de moléculas completamente al azar, homogénea en la escala de la longitud de onda de la radiación, como una muestra de agua), las ondas secundarias interfieren destructivamente, excepto en la dirección de propagación original. Por tanto, un observador ve el haz solamente cuando mira hacia la fuente en la dirección inicial. Si el medio no es homogéneo (un cristal imperfecto o una disolución que contiene cuerpos extraños, como una macromolécula en un disolvente o humo en el aire), la radiación se dispersa en otras direcciones. Un ejemplo familiar es la dispersión de la luz por partículas de polvo en un rayo de sol (y en fotografías publicitarias de rayos láser).

La dispersión de la luz por partículas con diámetros mucho menores que la longitud de onda de la luz incidente se denomina **dispersión Rayleigh**. La intensidad de la luz dispersada depende de $1/\lambda^4$, por lo que las longitudes de onda cortas se dispersan con mayor intensidad que las de onda larga. El color azul del cielo se debe a la dispersión predominante del componente azul de la luz solar blanca por parte de las moléculas de la atmósfera. La intensidad también depende del ángulo de dispersión, θ, y es proporcional a $1 + \cos^2 \theta$ cuando la luz no está polarizada y a $\cos^2 \theta$ cuando está polarizada (Fig. 23.8). En la práctica,



23.8 La dispersión Rayleigh de una muestra de partículas puntuales sigue una dependencia en $1 + \cos^2 \theta$ cuando se utiliza luz no polarizada (trazo externo en un diagrama polar) pero la dependencia es en $\cos^2 \theta$ cuando se utiliza luz polarizada (trazo interno).

suele resultar más fácil realizar las observaciones con un ángulo concreto respecto al rayo incidente. La intensidad depende también de la magnitud de la interacción de la luz con las moléculas, siendo elevada cuando la polarizabilidad de las moléculas es grande.

Cuando todas estas observaciones se combinan cuantitativamente, se deduce que la intensidad de dispersión $I(\theta)$ a un ángulo θ es:

$$I = AI_0\bar{M}_w[P]g(\theta) \qquad g(\theta) = \begin{cases} 1 + \cos^2\theta \text{ para luz no polarizada} \\ \cos^2\theta \text{ para luz polarizada} \end{cases} \tag{22}$$

En esta expresión I_0 es la intensidad incidente, [P] es la concentración molar de soluto, $\bar{M}_w$ es la masa molar media en peso y A es una constante que depende del índice de refracción de la disolución, de la longitud de onda y de la distancia entre el detector y la muestra. La Ec. 22 es "ideal" porque ignora las complicaciones derivadas de las interacciones entre las partículas de soluto y en un experimento real es necesario extrapolar a concentración cero.

(a) Dispersión en partículas grandes

Cuando la longitud de onda de la radiación incidente es comparable al tamaño de las partículas, distintos puntos de la misma molécula pueden dispersar la luz y la interferencia entre los distintos rayos puede ser importante.[1] Como resultado, la intensidad dispersada se distorsiona con respecto a la forma característica de la dispersión Rayleigh de partículas pequeñas dada por la Ec. 22. Una medida de esta dispersión es la relación:

$$P = \frac{I_{\text{observada}}}{I_{\text{Rayleigh}}} \tag{23}$$

medida a distintos ángulos, donde $I_{\text{observada}}$ es la intensidad observada en cada ángulo e I_{Rayleigh} es la intensidad prevista por dispersión Rayleigh a dicho ángulo.

Si se contempla la molécula como compuesta de un número de átomos i a distancias R_i de un determinado punto, la interferencia se produce entre la luz dispersada por cada par de átomos. La dispersión producida por todas las partículas se calcula teniendo en cuenta las contribuciones de todas las orientaciones posibles de cada par de átomos existentes en la molécula. Esta descripción se parece a la utilizada cuando se analizó la difracción de electrones (Sección 21.10) y por tanto, cabe esperar que el diagrama de intensidad esté descrito por una ecuación parecida a la de Wierl. En efecto, si en la macromolécula hay N átomos y consideramos que todos tienen el mismo poder dispersante:

$$P = \frac{1}{N^2} = \sum_{ij} \frac{\operatorname{sen} sR_{ij}}{sR_{ij}} \qquad s = \frac{4\pi}{\lambda}\operatorname{sen}\tfrac{1}{2}\theta \tag{24}$$

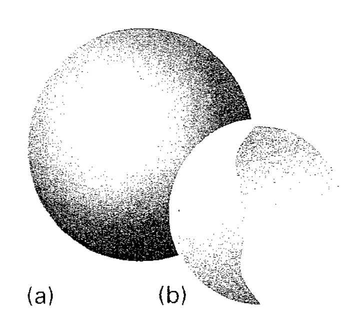
En esta expresión R_{ij} es la separación entre los átomos i y j, y λ es la longitud de onda de la luz incidente. La intensidad observada es PI_{Rayleigh} con la I_{Rayleigh} obtenida a partir de la Ec. 22.

(b) Dispersión en partículas pequeñas

Cuando la molécula es mucho más pequeña que la longitud de onda de la radiación incidente en el sentido de que $sR_{ij} \ll 1$ (por ejemplo, si R = 5 nm y λ = 500 nm, todos los sR_{ij} son de alrededor de 0,1), veremos en la *Justificación 23.3* que la desviación respecto a la dispersión Rayleigh es proporcional al cuadrado del **radio de giro** de la molécula, R_g:

$$P - 1 \propto R_g^2 \tag{25}$$

1 Este efecto explica la existencia de nubes que, aunque son visibles por un efecto de dispersión, las vemos blancas y no azules como el cielo. Las moléculas de agua se agrupan formando unas gotas de tamaño comparable a la longitud de onda de la luz y se dispersan de una forma cooperativa. Aunque la luz azul se dispersa con más intensidad, cuando la longitud de onda es más larga (como para la luz roja) pueden contribuir cooperativamente más moléculas, de manera que el resultado final es la dispersión uniforme de todas las longitudes de onda y la luz blanca se dispersa como luz blanca. Este papel nos parece blanco por la misma razón. El humo de los cigarrillos es azul antes de inhalarlo y se vuelve pardo después de exhalarlo porque las partículas se agregan en los pulmones.



23.9 (a) Una molécula esférica y (b) el caparazón esférico que tiene las mismas características rotacionales. El radio del caparazón es el radio de giro de la molécula. El radio de giro de una esfera sólida de radio R es $0.77R$.

Este radio de giro es el radio de una corona esférica de la misma masa y momento de inercia que la molécula (Fig. 23.9) y se calcula a partir de la expresión:[2]

$$R_g = \frac{1}{N}\left(\frac{1}{2}\sum_{i,j} R_{ij}^2\right)^{1/2} \qquad [26]$$

Justificación 23.3

Cuando $sR_{ij} \ll 1$ se puede utilizar el desarrollo sen $x = x - \frac{1}{6}x^3 + \cdots$ para escribir

$$\text{sen } sR_{ij} = sR_{ij} - \frac{1}{6}(sR_{ij})^3 + \cdots$$

de manera que

$$P(\theta) = \frac{1}{N^2}\sum_{i,j}\{1 - \frac{1}{6}(sR_{ij})^2 + \cdots\} = 1 - \frac{s^2}{6N^2}\sum_{i,j} R_{ij}^2 + \cdots$$

La suma de los cuadrados de las separaciones es el radio de giro de la molécula (Ec. 26) y por tanto

$$P(\theta) \approx 1 - \frac{1}{3}s^2R_g^2 = 1 - \frac{16\pi^2 \text{sen}^2 \frac{1}{2}\theta}{3\lambda^2} R_g^2$$

muestra que $P - 1$ es proporcional a R_g^2.

Dado que la desviación respecto a la dispersión Rayleigh depende de R_g, un análisis de la intensidad dispersada debería proporcionar el R_g de la molécula en disolución que, a su vez, se puede relacionar con el tamaño de la molécula. Por ejemplo, una esfera sólida de radio R tiene un $R_g = (3/5)^{1/2}R$ y una varilla de longitud l tiene $R_g = l/2(3)^{1/2}$ para el giro alrededor de un eje perpendicular a su eje mayor. Conviene insistir una vez más que el análisis se debe realizar con los datos obtenidos extrapolando a concentración cero. En la Tabla 23.4 se recogen algunos valores experimentales.

La utilización de luz láser ha dado lugar a refinamientos adicionales en la aplicación e interpretación de la dispersión de la luz. La investigación ha derivado hacia la dependencia con respecto al tiempo de la posición de los átomos y de la orientación de las macromoléculas en disolución. Estos aspectos de la **dinámica de polímeros** se pueden estudiar midiendo el desplazamiento de la frecuencia que se produce cuando la luz monocromática es dispersada por un objetivo en movimiento en la técnica denominada **dispersión dinámica de luz**. En particular, la dispersión de luz láser se puede utilizar para la determinación directa de las características de difusión de las macromoléculas, proporcionando un método rápido, directo y fiable para medir coeficientes de difusión, incluso de macromoléculas de baja estabilidad. La dinámica de polímeros se estudia también mediante dispersión inelástica de neutrones para la que se han desarrollado algoritmos de simulación mediante ordenador.

Tabla 23.4* Radios de giro

	M/(kg mol^{-1})	R_g/nm
Seroalbúmina	66	2,98
Poliestireno	3.2×10^3	50**
DNA	4×10^3	117

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos*.
** En un mal disolvente.

Conformación y configuración

La **estructura primaria** de una macromolécula es la secuencia de pequeños residuos monoméricos que forman la cadena (o la red, si hay enlaces cruzados). Para los polímeros sintéticos, virtualmente todos los residuos son iguales y, por tanto, basta con indicar el nombre del monómero utilizado en la síntesis. Así, la unidad que se repite en el polietileno es $-CH_2CH_2-$ de manera que su estructura primaria se representa por $-(CH_2CH_2)_n-$.

El concepto de estructura primaria deja de ser trivial en el caso de copolímeros sintéticos o de macromoléculas biológicas, ya que en general estas sustancias son cadenas forma-

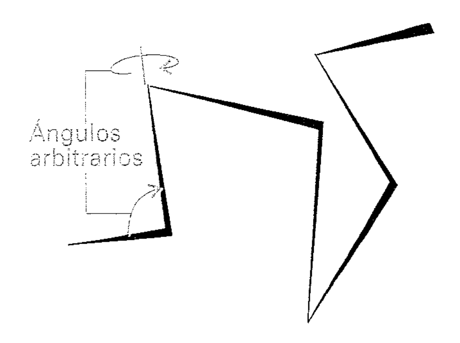
2 En el Problema 23.25 se muestra que esta definición es equivalente a otra más fácil de visualizar para el caso particular de una cadena con átomos idénticos: el radio de giro es la distancia cuadrática media de los átomos al centro de masas.

das por moléculas distintas. Por ejemplo, las proteínas son **polipéptidos**, nombre que significa cadenas formadas por distintos aminoácidos (unos veinte naturales) enlazados mediante el enlace peptídico —CONH—. La determinación de la estructura primaria constituye un problema de análisis químico altamente complejo denominado *secuenciación*. La degradación de un polímero es la rotura de esta estructura primaria, proceso en el que el polímero se rompe en componentes más cortos.

La **estructura secundaria** de una macromolécula se refiere a la disposición espacial (a veces local) bien caracterizada de sus unidades estructurales básicas. La estructura secundaria de una molécula de polietileno aislada es la de un ovillo aleatorio, mientras que la de una proteína es una disposición muy organizada, determinada esencialmente por los enlaces por puente de hidrógeno, y que adopta la forma de hélice o de lámina en varios segmentos de la cadena. La **desnaturalización** es la pérdida de la estructura secundaria. Cuando se destruye un enlace por puente de hidrógeno en una proteína (por ejemplo, por calentamiento, como cuando se hierve un huevo) la estructura se desnaturaliza formando un ovillo aleatorio.

La diferencia entre estructura primaria y secundaria está íntimamente relacionada con la diferencia entre la "configuración" y la "conformación" de la cadena. El término **configuración** se refiere a las características estructurales que sólo se pueden modificar rompiendo unos enlaces químicos y formando otros nuevos. Así, las cadenas —A—B—C— y —A—C—B— tienen distinta configuración. La **conformación** de una cadena se refiere a la disposición espacial de sus distintas partes, de manera que una conformación se puede convertir en otra rotando parte de la cadena a través de un enlace.

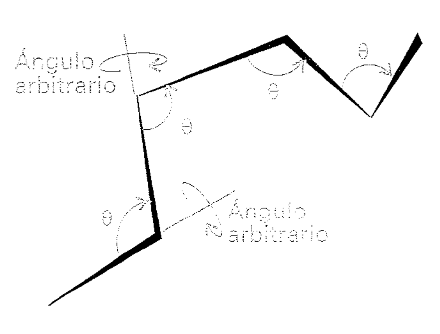
La **estructura terciaria** se define como la estructura tridimensional global de la molécula. Por ejemplo, aunque muchas proteínas tienen una estructura secundaria helicoidal, en muchas de ellas la hélice está tan doblada y distorsionada que la molécula tiene una estructura terciaria globular. La **estructura cuaternaria** es la que se puede definir en algunas moléculas que se forman por agregación de otras. La hemoglobina es un ejemplo conocido: cada molécula consta de cuatro subunidades de dos tipos (las cadenas α y β).



23.10 Una cadena libremente articulada es como un paseo tridimensional al azar, en el que cada paso se realiza en una dirección arbitraria, pero siempre de la misma longitud.

23.6 Ovillos aleatorios *(random coils)*

Como primera etapa para analizar los distintos aspectos de la estructura, vamos a estudiar la conformación más probable de una cadena formada por unidades idénticas que no pueden formar enlaces por puente de hidrógeno o cualquier otro tipo de enlace específico. El polietileno es un ejemplo sencillo, pero las ideas generales son aplicables también a proteínas desnaturalizadas. El modelo más simple es la **cadena libremente articulada**, en la que todo enlace puede formar cualquier ángulo con el anterior (Fig. 23.10); se supone que los residuos no ocupan volumen, de manera que distintas partes de la cadena pueden ocupar la misma zona del espacio. Obviamente, se trata de una gran simplificación porque, en realidad, un enlace está limitado a un cono de ángulos alrededor de la dirección definida por su vecino (Fig. 23.11).



23.11 Se obtiene una descripción más precisa fijando el ángulo de enlace (por ejemplo, a un ángulo tetraédrico) y permitiendo la rotación alrededor de una dirección de enlace.

El **ovillo aleatorio** es la conformación menos estructurada de una cadena polimérica y corresponde al estado con mayor entropía. Cualquier alargamiento del ovillo introduce orden y reduce la entropía. Contrariamente, la formación de un ovillo a partir de una estructura más expandida es un proceso espontáneo (siempre que las contribuciones entálpicas no interfieran). El modelo del ovillo aleatorio es un punto de partida útil para estimar los órdenes de magnitud de propiedades hidrodinámicas (por ejemplo, las velocidades de sedimentación) de polímeros y proteínas desnaturalizadas en disolución.

La elasticidad de un **elastómero ideal**, un polímero flexible para el cual la energía interna es independiente de la extensión, también se puede explicar en función de las propiedades de un ovillo aleatorio. La estrategia consiste en conseguir una expresión para la **entropía conformacional**, entropía estadística debida a la formación de los enlaces, y usar distintas

relaciones termodinámicas con objeto de establecer una expresión para la fuerza necesaria para alargar el ovillo. La primera parte de este cálculo conduce a que la variación de entropía conformacional venga dada por

$$\Delta S = -\tfrac{1}{2}kN \ln \{(1+\nu)^{1+\nu}(1-\nu)^{1-\nu}\} \qquad \nu = n/N \tag{27}$$

para un polímero que contiene N enlaces de longitud l que se alargan o comprimen en nl.

Justificación 23.4

Considérese un polímero unidimensional libremente articulado. La conformación de una molécula se puede expresar dando el número de enlaces dirigidos hacia la derecha (N_D) y los dirigidos hacia la izquierda (N_I). La distancia entre los extremos de la cadena es $(N_D - N_I)l$, siendo l la longitud de cada enlace. Denominaremos $n = N_D - N_I$ y al número total de enlaces $N = N_D + N_I$.

El número de maneras de formar una cadena con una distancia extremo a extremo determinada nl es el número de modos de obtener N_D enlaces hacia la derecha y N_I enlaces hacia la izquierda y viene dado por el coeficiente binomial

$$W = \frac{N!}{N_I!N_D!} = \frac{N!}{\{\tfrac{1}{2}(N+n)\}!\{\tfrac{1}{2}(N-n)\}!}$$

La entropía conformacional de la cadena, $S = k \ln W$, es por tanto:

$$S/k = \ln N! - \ln \{\tfrac{1}{2}(N+n)\}! - \ln \{\tfrac{1}{2}(N-n)\}!$$

Dado que los factoriales son grandes (excepto para elongaciones largas), se puede usar la aproximación de Stirling (Sección 19.1a) en la forma

$$\ln x! \approx \ln (2\pi)^{1/2} + (x + \tfrac{1}{2}) \ln x - x$$

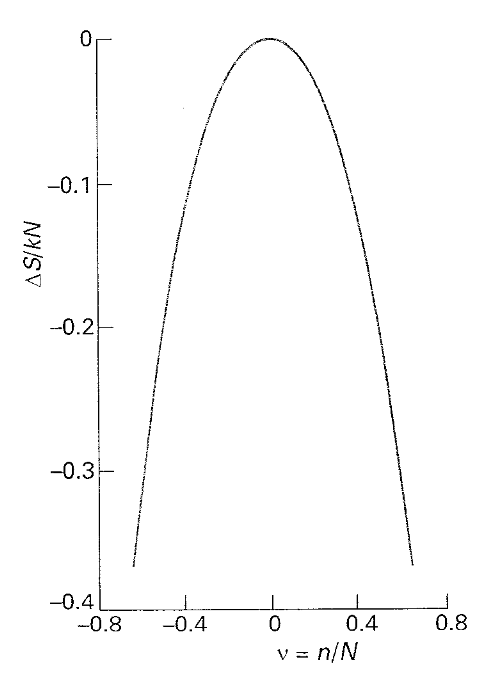
para obtener

$$S/k = -\ln (2\pi)^{1/2} + (N+1)\ln 2 + (N+\tfrac{1}{2})\ln N$$
$$-\tfrac{1}{2}\ln \{(N+n)^{N+n+1}(N-n)^{N-n+1}\}$$

La conformación más probable de la cadena es la que tiene los extremos más próximos ($n = 0$) como se puede comprobar diferenciando. Por tanto, la entropía máxima es:

$$S/k = -\ln (2\pi)^{1/2} + (N+1)\ln 2 - \tfrac{1}{2}\ln N$$

El cambio de entropía cuando la cadena se alarga o comprime de manera que la distancia entre sus extremos sea nl se obtendrá restando estas dos cantidades, siendo el resultado el expuesto en la Ec. 27 (Fig. 23.12).



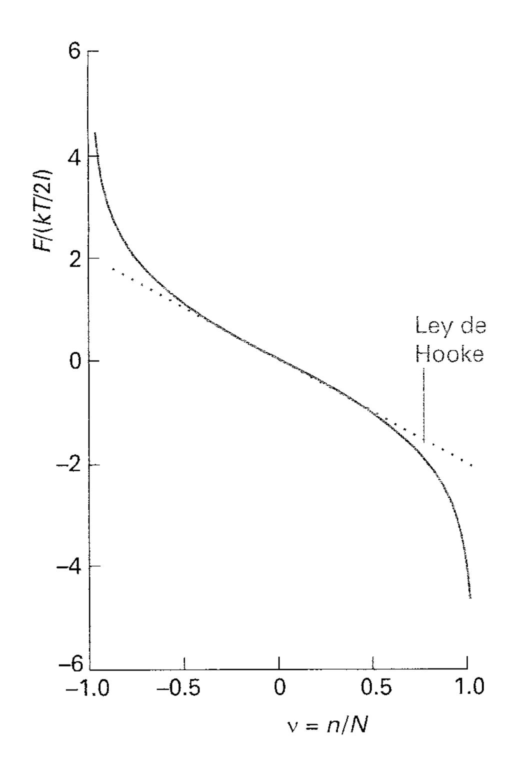
23.12 Representación de la variación de entropía de un caucho perfecto con el alargamiento; $\nu = 1$ corresponde a la máxima elongación; $\nu = 0$, la conformación con mayor entropía, corresponde al ovillo aleatorio.

Continuando ahora con el cálculo termodinámico, el trabajo efectuado sobre un elastómero cuando se estira un dx es $F dx$, siendo F la fuerza restauradora. La variación de energía interna es

$$dU = T dS - p dV + F dx \tag{28}$$

De manera que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{T,V} = T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{T,V} + F \tag{29}$$



23.13 La fuerza restauradora, F, de una goma ideal unidimensional. Para deformaciones pequeñas, F varía linealmente con la elongación, de acuerdo con la ley de Hooke.

Para un elastómero ideal, igual que para un gas ideal, la energía interna es independiente de las dimensiones (a temperatura constante) y así $(\partial U/\partial x)_{T,V} = 0$. La fuerza restauradora es, por tanto:

$$F = -T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{T,V} \tag{30°}$$

Si se sustituye la Ec. 27 en esta expresión (los problemas procedentes de la restricción de volumen constante se evitan suponiendo que la muestra se contrae lateralmente cuando se estira), se obtiene

$$F = -\frac{T}{l}\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V} = -\frac{T}{Nl}\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_{T,V} = \frac{kT}{2l}\ln\left(\frac{1+v}{1-v}\right) \tag{31°}$$

La Figura 23.13 muestra la representación de dicha función. Para bajas deformaciones, cuando $v \ll 1$,

$$F \approx \frac{vkT}{l} = \frac{nkT}{Nl} \tag{32°}$$

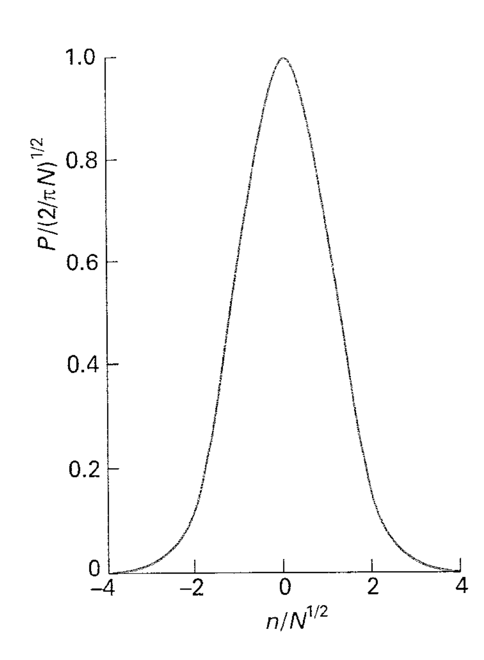
y la muestra obedece la ley de Hooke (la fuerza restauradora es proporcional a la deformación). Por tanto, para pequeños desplazamientos el ovillo vibra globalmente con un movimiento armónico simple.

(a) La distribución radial

Como se mostrará en la *Justificación 23.5*, el mismo modelo usado para discutir la elasticidad de un polímero se puede emplear para calcular la probabilidad de que los extremos de un ovillo aleatorio unidimensional se encuentren a una distancia nl:

$$P = \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2}n^2/N} \tag{33}$$

En la Figura 23.14 está representada esta función.



23.14 Distribución de probabilidad para la separación entre los extremos de un ovillo aleatorio unidimensional. La separación de los extremos es nl, siendo l la longitud de enlace.

Justificación 23.5

La probabilidad de que la separación sea nl es

$$P = \frac{\text{número de polímeros con } N_D \text{ enlaces hacia la derecha}}{\text{número total de disposiciones de los enlaces}}$$

$$= \frac{N!/N_D!(N-N_D)!}{2^N} = \frac{N!}{\{\frac{1}{2}(N+n)\}!\{\frac{1}{2}(N-n)\}!2^N}$$

En este punto, el desarrollo se sigue de la misma manera empleada en la *Justificación 23.4*; usando la aproximación de Stirling y después de un poco de álgebra

$$\ln P = \ln\left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} - \tfrac{1}{2}(N+n+1)\ln(1+v) - \tfrac{1}{2}(N-n+1)\ln(1-v)$$

Para pequeñas deformaciones ($v \ll 1$) se puede usar la aproximación $\ln(1 \pm v) \approx \pm v - \frac{1}{2}v^2$, de manera que se obtiene

$$\ln P \approx \ln\left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} - \tfrac{1}{2}Nv^2$$

que reordenada conduce a la Ec. 33.

La Ec. 33 se puede utilizar para calcular la probabilidad de que en un ovillo tridimensional los extremos de la cadena estén situados en el intervalo infinitesimal entre R y $R + dR$. Designaremos esta probabilidad como $f\,dR$, donde,

$$f = 4\pi\left(\frac{a}{\pi^{1/2}}\right)^3 R^2 e^{-a^2R^2} \qquad a = \left(\frac{3}{2Nl^2}\right)^{1/2} \tag{34}$$

Como es usual, N es el número de enlaces y l su longitud.[3] La Ec. 34 muestra que, en algunos ovillos (la proporción viene dada por el valor de f cuando R es grande) los extremos pueden estar muy separados, mientras que en otros la separación puede ser muy pequeña. Una interpretación alternativa consiste en considerar que cada ovillo cambia continuamente de una conformación a otra; en este caso $f\,dR$ es la probabilidad de que en un instante dado los extremos de la cadena se encuentre entre R y $R + dR$.

(b) Medidas de tamaño

Existen distintas medidas de las dimensiones geométricas de un ovillo aleatorio. La **longitud de contorno**, R_c, es la longitud de una macromolécula medida siguiendo su esqueleto desde un átomo a otro (la máxima distancia que se podría andar en un paseo al azar). Para un polímero de N monómeros unidos por enlaces de longitud l, la longitud de contorno es

$$R_c = Nl \tag{35}$$

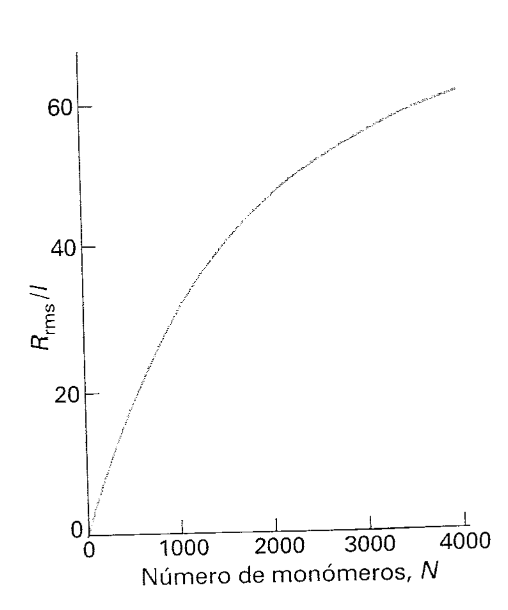
La **distancia cuadrática media**, R_{rms}, es una medida de la separación media entre los extremos de un ovillo aleatorio: es la raíz cuadrada del valor medio de R^2, calculado ponderando cada valor posible de R^2 con la probabilidad de dicha R:

$$R_{rms} = \left(\int_0^\infty R^2 f\,dR\right)^{1/2} = N^{1/2}l \tag{36}$$

Este resultado permite observar que, a medida que crece el número de monómeros la distancia cuadrática media entre sus extremos crece según $N^{1/2}$ (Fig. 23.15) y, en consecuencia, su volumen crece según $N^{3/2}$. De forma similar, el radio de giro del ovillo es

$$R_g = \left(\frac{N}{6}\right)^{1/2} l \tag{37}$$

El radio de giro también aumenta según $N^{1/2}$.



23.15 Variación de la distancia cuadrática media entre los extremos de un ovillo aleatorio tridimensional, R_{rms}, con el número de monómeros.

Ejemplo 23.6 Cálculo de las dimensiones de un ovillo aleatorio

Calcular la separación media entre los extremos de una cadena polimérica libremente articulada con N enlaces de longitud l.

Método La expresión general para la potencia n de la separación media extremo a extremo e

$$\langle R^n \rangle = \int_0^\infty R^n f\,dR$$

que debe usarse con $n = 1$ y f dado por la Ec. 34.

Respuesta La separación media es

$$\langle R \rangle = 4\pi\left(\frac{a}{\pi^{1/2}}\right)^3 \int_0^\infty R^3 e^{-a^2R^2}\,dR = \frac{2}{a\pi^{1/2}} = \left(\frac{8N}{3\pi}\right)^{1/2} l$$

3 Aquí se ignora el hecho de que la cadena no puede ser mayor que Nl. Aunque la Ec. 34 da una probab lidad no nula de que $R > Nl$, el valor es tan pequeño que los errores introducidos al suponer que R pu de llegar a infinito son despreciables.

La integral estándar que se ha usado es

$$\int_0^{\infty} x^3 e^{-a^2x^2}\,dx = \frac{1}{2a^4}$$

Comentario Cuando la cadena no está libremente articulada, el resultado debe multiplicarse por un factor; ver más adelante.

Autoevaluación 23.6 Evaluar la distancia cuadrática media entre los extremos de la cadena. [$N^{1/2}l$]

(c) Cadenas restringidas

Antes de utilizar estas conclusiones, debemos eliminar la posibilidad de que los ángulos de enlace puedan tomar cualquier valor. Esto es sencillo en cadenas largas porque se pueden considerar grupos de enlaces vecinos y considerar la dirección de su resultante. Aunque los enlaces individuales estén restringidos a un único cono de ángulo θ, la resultante de varios enlaces se sitúa en una dirección aleatoria. Centrándonos en tales grupos más que en enlaces individuales, se deduce que para cadenas largas los valores medios calculados anteriomente deben multiplicarse por

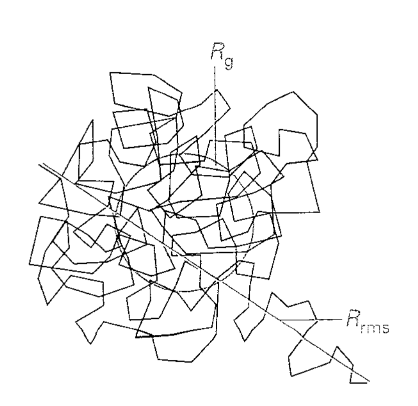
$$F = \left(\frac{1 - \cos\theta}{1 + \cos\theta}\right)^{1/2} \qquad (38)$$

Para enlaces tetraédricos, para los cuales $\cos\theta = -\frac{1}{3}$ (es decir, $\theta = 109.5°$), $F = 2^{1/2}$. Por tanto,

$$R_{rms} = (2N)^{1/2}l \qquad R_g = \left(\frac{N}{3}\right)^{1/2} l \qquad (39)$$

Ilustración

Para una cadena de polietileno con $M = 56$ kg mol^{-1}, correspondiente a $N = 4000$, puesto que $l = 154$ pm para un enlace C—C, se obtiene que $R_{rms} = 14$ nm y $R_g = 5.6$ nm (Fig. 23.16). Este valor de R_g significa que, por término medio, los ovillos rotan como esferas huecas de radio 5.6 nm y con una masa igual a la masa molar.



23.16 Un ovillo aleatorio en tres dimensiones. Éste contiene alrededor de 200 unidades. Se indican la distancia cuadrática media entre los extremos (R_{rms}) y el radio de giro (R_g).

El modelo de una molécula en ovillo aleatorio todavía es una aproximación, aunque se hayan restringido los ángulos de enlace, porque no tiene en cuenta la imposibilidad de que dos o más átomos ocupen el mismo lugar. Tal exclusión mutua tiende a engrosar el ovillo de manera que R_{rms} y R_g deben considerarse como los límites inferiores de los valores reales. Además, el modelo también ignora la función del disolvente: un mal disolvente tenderá a comprimir el ovillo, minimizando los contactos soluto-disolvente; un buen disolvente causará el efecto contrario. Un disolvente θ dejará el ovillo en su estado natural.

23.7 Hélices y láminas

Las macromoléculas naturales necesitan mantener su conformación para poder ejercer sus funciones. El alcanzar una conformación específica es aún el mayor problema en la síntesis de proteínas, ya que aunque se consiga la estructura primaria, el producto es inactivo si no adopta la estructura secundaria correcta.

H
R
C
Libertad de rotación
132.5 pm
H
151 pm
116°
N
102 pm
C
123.5°
122°
145.5 pm
124 pm
O
Libertad de rotación
C
R
H

23.17 Dimensiones que caracterizan un enlace peptídico. Los átomos C-CO-NH-C definen un plano (el enlace C-N tiene un carácter parcial de doble enlace), pero existe libertad de rotación alrededor de los enlaces C-CO y N-C.

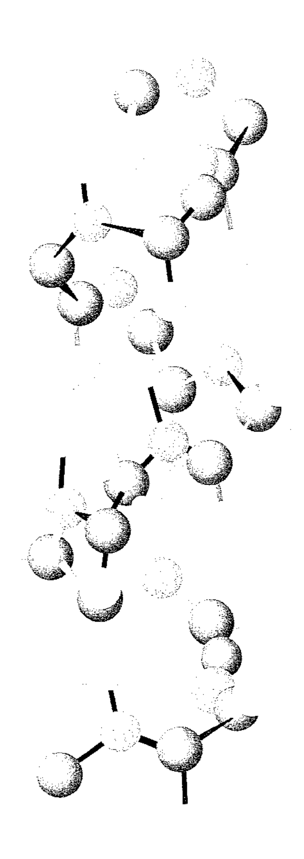
(a) Las reglas de Corey-Pauling

El origen de las estructuras secundarias de las proteínas se encuentra en las reglas formuladas por Linus Pauling y Robert Corey en 1951. La característica esencial es la estabilización de las estructuras por formación de enlaces por puentes de hidrógeno que implican la unión peptídica. Este enlace puede actuar como donante de un átomo de H (la parte NH del enlace) o como aceptor (la parte CO). Las **reglas de Corey-Pauling** son (Fig. 23.17):

1. Los átomos del enlace peptídico se sitúan en un plano.
2. Los átomos N, H y O de un enlace por puente de hidrógeno se sitúan en una línea recta (se toleran desplazamientos del H no superiores a 30° con respecto al vector N–O).
3. Todos los grupos NH y CO participan en la formación de enlaces.

Estas reglas conducen a dos estructuras. En la primera, los enlaces por hidrógeno se forman entre uniones peptídicas de la misma cadena, es la **hélice α**. En la segunda, los enlaces de hidrógeno unen distintas cadenas y es la llamada **lámina plegada β**, que es la estructura secundaria de la proteína llamada fibroína, constituyente de la seda.

La Figura 23.18 ilustra una **hélice α**. Cada vuelta de la hélice contiene 3.6 residuos de aminoácidos, de manera que el período de la hélice corresponde a 5 vueltas (18 residuos). El paso de una vuelta (distancia entre puntos separados 360°) es de 544 pm. Los enlaces N—H···O se sitúan paralelos al eje y de tal manera que cada residuo *i* está unido a los residuos *i* + 4 e *i* - 4. La hélice tiene libertad para girar hacia la derecha o hacia la izquierda, pero en la inmensa mayoría de los polipéptidos naturales la hélice gira hacia la derecha, debido al predominio de la configuración L en los aminoácidos naturales, como se explicará más adelante. La causa de esta preponderancia es incierta, aunque parece estar relacionada con la simetría de las partículas fundamentales y la no conservación de la paridad (el hecho de que este universo se comporta de modo diferente a su hipotética imagen especular).



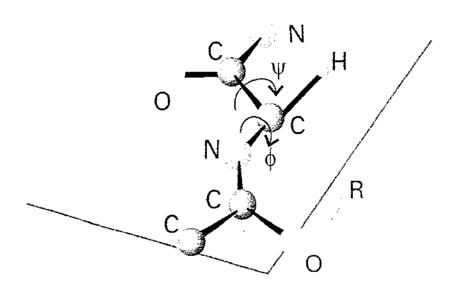
23.18 Hélice α de un polipéptido. Hay 3.6 residuos por vuelta y una traslación a lo largo de la hélice de 150 pm por residuo, dando un paso de 540 pm. El diámetro (ignorando cadenas laterales) es de unos 600 pm.

(b) Energía conformacional

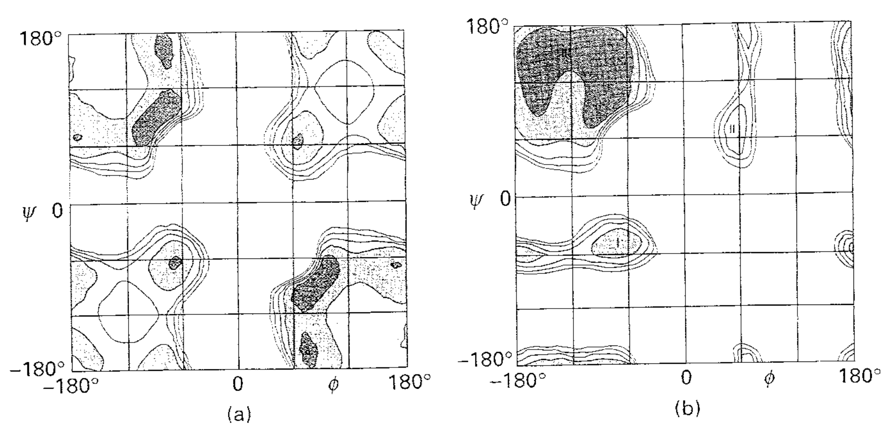
La estabilidad de las diferentes geometrías polipeptídicas se puede analizar calculando la energía potencial total de las interacciones entre átomos no enlazados y buscando su mínimo. De acuerdo con la experiencia, resulta que una hélice α dextrógira de un aminoácido L es más estable que la correspondiente hélice levógira.

La geometría de una cadena se especifica con dos ángulos, ϕ (ángulo de torsión del enlace N—C) y ψ (ángulo de torsión del enlace C—C) (Figura 23.19). Según el convenio de signos, un ángulo positivo significa que el átomo frontal debe girar en el sentido de las agujas del reloj hasta llegar a una posición eclipsada respecto al último átomo. La figura muestra la forma totalmente *trans* de la cadena, para la que todos los ángulos ϕ y ψ valen 180°. Se obtiene una hélice cuando todos los ángulos ϕ son iguales y también todos los ψ son iguales. Para una hélice α dextrógira todos los $\phi = -57°$ y todos los $\psi = -47°$. Para una hélice α levógira ambos ángulos son positivos. Dado que para especificar la conformación de una hélice sólo son necesarios dos ángulos y éstos están comprendidos entre -180° y +180°, la energía potencial de la molécula se puede representar en un **diagrama de Ramachandran**, un diagrama de contornos en el cual un eje representa ϕ y el otro representa ψ.

La energía potencial de una conformación determinada (ϕ, ψ) se puede calcular empleando las expresiones desarrolladas en las Secciones 22.3 y 22.4; actualmente el procedimiento se ha automatizado gracias a la existencia de *software* de modelización molecular comercial. Por ejemplo, la energía de interacción entre dos átomos separados una distancia R (conocida una vez están especificados ϕ y ψ) se puede calcular mediante el potencial de Lenard-Jones (12, 6). Si se conocen las cargas parciales sobre los átomos (debidas al carácter iónico de los enlaces) se puede incluir una contribución coulómbica de la forma $1/R$. La inclusión de una interacción iónica se hace a veces adscribiendo cargas de $-0.28e$ y $+0.28e$ al



23.19 Definición de los ángulos de torsión ψ y ϕ entre dos unidades peptídicas. En este caso (un α-L-polipéptido) la cadena se ha dibujado en su forma completamente *trans*, con $\psi = \phi = 180°$.



23.20 Diagramas de Ramachandran para (a) un residuo de glicina de una cadena polipéptida y (b) un residuo de alanina. Cuanto más denso es el sombreado, más baja es la energía potencial. El diagrama de la glicina es simétrico, pero las zonas I y II del diagrama de la alanina, correspondientes a las hélices que giran hacia la derecha y hacia la izquierda, son asimétricas; el mínimo de la región I es más bajo que el de la II. [Según D.A. Brant y P.J. Flory, *J. Mol. Biol.* 23, 47 (1967).]

N y H, respectivamente, y de $-0.39e$ y $+0.39e$ al O y C, respectivamente. Existe también una contribución torsional debida a la barrera de rotación interna de los enlaces (como la barrera de rotación interna en el etano), que normalmente se expresa como

$$V = A(1 + \cos 3\phi) + B(1 + \cos 3\psi) \qquad (40)$$

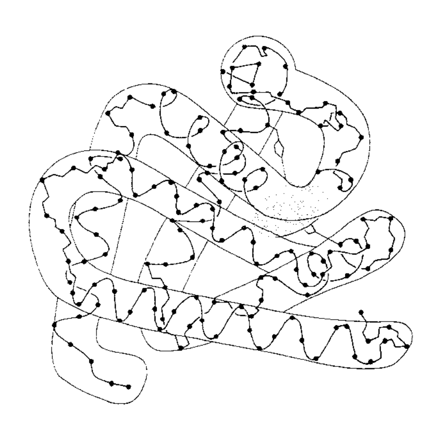
donde A y B son constantes del orden de 1 kJ mol^{-1}.

La Figura 23.20 muestra los contornos de energía potencial para las formas helicoidales de las cadenas polipeptídicas formadas a partir de residuos no quirales de glicina (R = H) y del aminoácido quiral L-alanina. Los valores se calcularon sumando todas las contribuciones descritas anteriormente para cada uno de los ángulos y representando luego los contornos de igual energía potencial. El mapa de la glicina es simétrico, con mínimos de igual profundidad a $\phi = -80°$, $\psi = +90°$ y a $\phi = +80°$, $\psi = -90°$. Contrariamente, el mapa para la L-alanina es asimétrico y hay tres conformaciones distintas de baja energía (señaladas I, II, III). Los mínimos de las regiones I y II se sitúan próximos a los ángulos de hélices α dextrógiras y levógiras, pero el mínimo de la primera es más bajo, lo cual concuerda con la formación de hélices dextrógiras a partir de aminoácidos L naturales.

23.8 Estructuras de orden superior

Las estructuras helicoidales de los polipéptidos se organizan en una estructura terciaria si existen otras influencias enlazantes entre los residuos de la cadena lo suficientemente intensas como para dominar sobre las interacciones responsables de la estructura secundaria. Entre estas interacciones se encuentran los enlaces —S—S—, las interacciones iónicas (que dependen del pH) y enlaces fuertes por puentes de hidrógeno (tales como O—H···O—), como se puede ver en la estructura de la mioglobina (Fig. 23.21), cuya estructura completa (2600 átomos) ha sido determinada por difracción de rayos X. En su estructura se puede observar el plegamiento de la hélice α básica causado por enlaces disulfuro: alrededor de un 77 % de la estructura es hélice α mientras que el resto está implicado en plegamientos.

Las proteínas con $M > 50$ kg mol^{-1} son frecuentemente agregados de dos o más cadenas polipeptídicas. La posibilidad de esta estructura cuaternaria puede generar confusiones en la determinación de masas molares, ya que según la técnica empleada se pueden obtener valores que difieren en un factor de 2 o más. Como ejemplo, la hemoglobina está formada por cuatro cadenas tipo mioglobina.



23.21 Estructura de la mioglobina. Sólo se muestran las posiciones de los átomos de carbono α. El grupo hemo, el grupo enlazante del oxígeno, se muestra sombreado. (Basado en M.F. Perutz, copyright *Scientific American*, 1964; con autorización.)

La desnaturalización de las proteínas se puede provocar de distintas maneras y puede afectar a distintos aspectos de su estructura. La "permanente" del cabello, por ejemplo, es una reorganización a nivel cuaternario. El cabello es una forma de la proteína llamada queratina, cuya estructura se cree que es la de una hélice múltiple, con las hélices α enlazadas mediante enlaces disulfuro y puentes de hidrógeno (aunque existe cierta controversia sobre su estructura precisa). El proceso de la permanente consiste en la ruptura de estas uniones, deshaciendo la estructura cuaternaria de la queratina y transformándola en una disposición más moldeable. Sin embargo, la "permanente" es temporal porque la estructura del cabello nuevo que va creciendo está controlada genéticamente. El cabello normal crece a una velocidad que requiere que se formen por lo menos 10 vueltas de la hélice de queratina cada segundo, de manera que una inspección minuciosa del cabello humano mostraría que se está retorciendo continuamente.

La desnaturalización a nivel secundario se realiza mediante agentes que destruyen los enlaces por puentes de hidrógeno. Puede ser suficiente con la agitación térmica, en cuyo caso la desnaturalización es una especie de fusión intramolecular. Cuando se cuecen los huevos, la albúmina se desnaturaliza irreversiblemente y se transforma en una estructura parecida a un ovillo aleatorio. La **transición hélice-ovillo** es repentina, como una fusión ordinaria, porque es un proceso cooperativo: cuando se ha roto un enlace de hidrógeno es más fácil romper los enlaces vecinos, incluso más fácil romper los siguientes y así sucesivamente. La ruptura se produce en cascada por toda la hélice y la transición tiene lugar repentinamente. La desnaturalización también se puede provocar químicamente, por ejemplo, por medio de un disolvente que forme enlaces de hidrógeno más fuertes que los existentes en la hélice y que competirá por los grupos NH y CO. Ácidos y bases pueden provocar la desnaturalización por protonación o desprotonación de grupos implicados en enlaces por puentes de hidrógeno.

Coloides y tensioactivos

Muchos de los aspectos estudiados en este capítulo son aplicables a agregados de partículas, ya sea en forma de partículas pequeñas o de láminas, como las que forman las paredes de las células biológicas. Sin embargo, estos sistemas presentan unas propiedades específicas, que son las que se analizan a continuación.

23.9 Propiedades de los coloides

Un **coloide**, o una **fase dispersa**, es una dispersión de pequeñas partículas de un material en otro. En este contexto "pequeña" quiere decir algo menor a 500 nm de diámetro (alrededor de la longitud de onda de la luz visible). En general, las partículas coloidales son agregados de muchos átomos o moléculas, pero son demasiado pequeñas para ser vistas con un microscopio óptico ordinario. Las partículas pasan a través de los papeles de filtro, pero se pueden detectar por dispersión de la luz, sedimentación y ósmosis.

(a) Clasificación y preparación

El nombre que recibe la fase dispersa depende de las dos fases implicadas. Un **sol** es una dispersión de un sólido en un líquido (como los agregados de átomos de oro en agua) o de un sólido en otro sólido (como un cristal de rubí, que es un sol de oro en vidrio que adquiere su color por dispersión). Un **aerosol** es una dispersión de un líquido en un gas (como la niebla y muchos pulverizadores) o de un sólido en un gas (como el humo); las partículas son a veces tan grandes que se pueden ver con un microscopio. Una **emulsión** es una dispersión de un líquido en otro líquido (como la leche).

Los coloides también se pueden clasificar como **liófilos**, o que atraen al disolvente; y **liófobos**, que repelen al disolvente. Si el disolvente es agua se pueden usar los términos **hidrófilo** e **hidrófobo**, respectivamente. Los coloides liófobos incluyen los soles metálicos. Los

coloides liófilos normalmente tienen alguna similitud química con el disolvente, tal como grupos –OH capaces de formar enlaces por hidrógeno. Un **gel** es una masa semirrígida de un sol liófilo en el que todo el medio de dispersión ha penetrado en las partículas del sol.

La preparación de los aerosoles puede ser tan simple como la acción de estornudar, proceso que produce un aerosol imperfecto. Los métodos comerciales y de laboratorio emplean diferentes técnicas. El material (por ejemplo, el cuarzo) se puede moler en presencia del medio dispersante. El paso de una corriente eléctrica intensa puede provocar el desmenuzamiento de un electrodo en partículas coloidales. También se puede obtener un coloide provocando un arco eléctrico entre dos electrodos sumergidos en un determinado medio. La precipitación química a veces también da lugar a un coloide. Un precipitado ya formado (por ejemplo, de yoduro de plata) se puede dispersar por adición de un agente peptizante (por ejemplo, yoduro de potasio). Las arcillas se pueden peptizar mediante bases, siendo el ion OH^- el agente activo.

Las emulsiones normalmente se preparan agitando vigorosamente los dos componentes juntos, aunque suele ser necesaria la presencia de algún agente emulsionante para estabilizar el producto. Este agente emulsionante puede ser un jabón (la sal de un ácido carboxílico de cadena larga) u otro **tensioactivo** (especie superficialmente activa) o un sol liófilo que forma una película protectora alrededor de la fase dispersa. En la leche, que es una emulsión de grasas en agua, el agente emulsionante es la caseína, una proteína que contiene grupos fosfato. La formación de la crema en la superficie de la leche indica que la caseína no es completamente eficaz en la estabilización: las grasas dispersas coalescen en gotas que flotan en la superficie. Se puede evitar esta coagulación asegurándose de que la emulsión está muy finamente dispersa desde el principio: esto se consigue por agitación violenta con ultrasonido y el resultado es la leche "homogeneizada".

Otra manera de conseguir un aerosol es pulverizando un líquido mediante un chorro de gas. La dispersión se favorece aplicando una carga al líquido, ya que las repulsiones electrostáticas ayudan a separar el chorro en gotitas. Este procedimiento también se puede usar para preparar emulsiones, ya que la fase líquida cargada se puede dispersar en otro líquido.

Los coloides normalmente se purifican por diálisis, con la finalidad de eliminar la mayor parte (pero no completamente, por razones que se expondrán posteriormente) de los compuestos iónicos empleados en su preparación. Como en el caso del efecto Donnan analizado en la Sección 23.2b, se selecciona una membrana (por ejemplo, de celulosa) que sea permeable al disolvente y a los iones, pero no a las partículas coloidales. La diálisis es muy lenta y se suele acelerar aplicando un campo eléctrico para aprovechar la carga que transportan la mayoría de los coloides; en este caso la técnica se conoce como **electrodiálisis**.

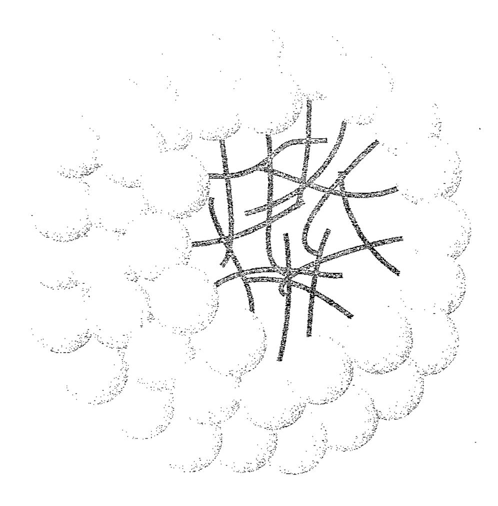
(b) Estructura y estabilidad

Una fase dispersa es termodinámicamente inestable respecto al seno del sistema. Esta inestabilidad se puede expresar termodinámicamente si se tiene en cuenta que la variación de energía de Gibbs, dG, que tiene lugar cuando el área superficial de una muestra cambia en un $d\sigma$, a presión y temperatura constantes, es $dG = \gamma d\sigma$, donde γ es la tensión interfacial (Sección 6.10); de aquí se deduce que $dG < 0$ si $d\sigma < 0$. La estabilidad de los coloides es, por tanto, una consecuencia de la cinética del colapso: los coloides son estables cinética, pero no termodinámicamente.

A primera vista, incluso los argumentos cinéticos parecen fallar: las partículas coloidales se atraen mutuamente a larga distancia, de manera que existe una fuerza de largo alcance que tiende a aglutinarlas en una sola. El planteamiento que subyace en este razonamiento es el siguiente. La energía de atracción entre dos átomos individuales i y j separados por una distancia R_{ij}, uno en cada partícula coloidal, varía con la distancia según $1/R_{ij}^6$ (Sección 22.4). Sin embargo, la suma de todas estas interacciones entre pares disminuye aproximadamente según $1/R^2$ (la dependencia exacta depende de la forma de las partículas y de su separación), siendo R la distancia entre los centros de las partículas. La suma tiene un al-

cance mucho mayor que la dependencia $1/R^6$ característica de partículas individuales y moléculas pequeñas.

Existen distintos factores que se oponen a la atracción de largo alcance. Por ejemplo, puede existir una película protectora en la superficie del coloide que estabilice la interfase y que no pueda ser penetrada cuando dos partículas entren en contacto. Así, los átomos superficiales de un sol de platino en agua reaccionan químicamente, se transforman en $-Pt(OH)_3H_3$ y esta película protege las partículas como un caparazón. Una grasa se puede emulsionar con un jabón porque las largas cadenas hidrocarbonadas penetran en la gota de aceite mientras que las cabezas carboxiladas (u otros grupos hidrófilos en los detergentes sintéticos) rodean la superficie, forman enlaces por puentes de hidrógeno con el agua y generan un caparazón cargado negativamente que repele cualquier posible aproximación de una partícula con carga similar.

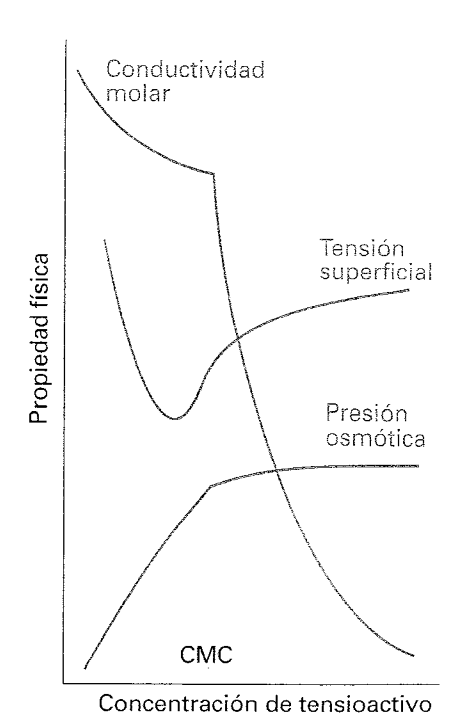


23.22 Versión esquematizada de una micela esférica. Los grupos hidrófilos se representan como esferas y las cadenas hidrocarbonadas hidrófobas se representan por los tallos; estos tallos son móviles.

(c) Formación de micelas e interacción hidrófoba

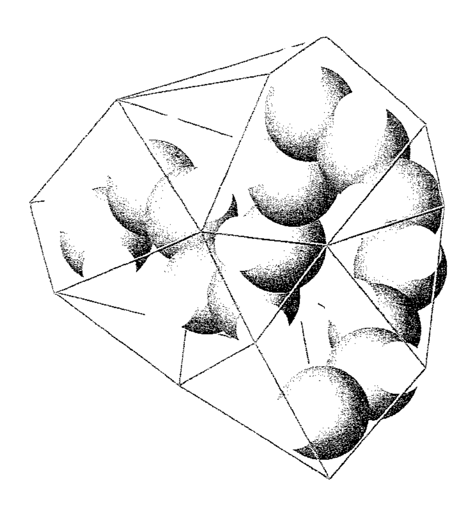
Las moléculas de tensioactivo o los iones se pueden agrupar entre sí formando las **micelas**, agrupaciones de moléculas de tamaño coloidal, en las que las colas hidrófobas tienden a reunirse en el interior protegidas por sus cabezas hidrófilas (Fig. 23.22). Las micelas sólo se forman por encima de la **concentración micelar crítica** (CMC) y por encima de la **temperatura de Kraft**. La CMC se puede poner de manifiesto por una discontinuidad pronunciada en las propiedades físicas de la disolución, particularmente en la conductividad molar (Fig. 23.23). El interior hidrocarbonado de la micela se asemeja a una gota de aceite. La resonancia magnética nuclear muestra que las cadenas son móviles, aunque su movimiento está ligeramente más restringido que en el seno de la disolución. Las micelas son importantes en la industria y en biología por su función solubilizante: la materia puede ser transportada por el agua después de haber sido disuelta en el interior hidrocarbonado de las micelas. Por esta razón, los sistemas micelares se utilizan como detergentes, portadores de drogas, en síntesis orgánica, flotación de espuma y recuperación de petróleo.

Las moléculas de tensioactivos no iónicos se pueden agrupar en conjuntos de 1000 o más unidades, mientras que las especies iónicas tienden a disgregarse por las repulsiones electrostáticas entre los grupos de cabeza y normalmente se limitan a agrupaciones inferiores a 100. La población de micelas suele ser polidispersa y su forma depende de la concentración. A concentraciones muy superiores a la CMC algunas micelas forman láminas paralelas de dos moléculas de grosor conocidas como **micelas laminares**. Las moléculas individuales se sitúan perpendicularmente a la envoltura con los grupos hidrófilos hacia el exterior en disoluciones acuosas y hacia el interior en medios no polares. Las micelas laminares tienen un gran parecido con las membranas celulares, siendo a menudo un modelo útil en el que basar las investigaciones sobre estructuras biológicas. En disoluciones concentradas las micelas formadas por moléculas de tensioactivo pueden presentarse en forma de cilindros largos y formar disposiciones bien empaquetadas (hexagonales). Estas disposiciones ordenadas de micelas se llaman **mesofases liotrópicas** o más coloquialmente "fases cristalinas líquidas" (Sección 24.5e).



23.23 Variación típica de algunas propiedades físicas para una disolución acuosa de dodecilsulfato de sodio cerca de la concentración micelar crítica (CMC).

La formación de micelas en sistemas acuosos suele ser endotérmica, con $\Delta H \approx$ 1-2 kJ por mol de tensioactivo. Que las micelas se formen por encima de la CMC indica que la variación de entropía que acompaña al proceso debe ser positiva, sugiriéndose un valor de alrededor de +140 J mol^{-1} K^{-1} a temperatura ambiente. El hecho de que este cambio de entropía sea positivo a pesar de que las moléculas se estén agrupando demuestra que debe existir una contribución a la entropía por parte del disolvente y que las moléculas de disolvente tienen más libertad de movimiento una vez que las moléculas de soluto se han asociado en pequeños grupos. Esta interpretación es plausible ya que cada molécula individual de soluto está rodeada por una caja organizada de disolvente (Fig. 23.24), pero una vez formada la micela sólo es necesaria una única caja (aunque sea más grande). El incremento de energía que se produce cuando los grupos hidrófobos se agrupan y reducen su demanda estructural de disolvente es el origen de la **interacción hidrófoba**, que tiende a estabilizar a las macromolé-



23.24 Cuando una molécula de hidrocarburo está rodeada por agua, las moléculas de H_2O forman una caja de clatrato. Como resultado de adquirir esta estructura la entropía del agua disminuye, por lo que la dispersión del hidrocarburo en agua no está favorecida por la entropía, que favorece su coalescencia.

culas biológicas agrupando grupos hidrófobos. La interacción hidrófoba es un ejemplo de ordenación que se estabiliza generando un mayor desorden en el disolvente.

(d) La doble capa eléctrica

La causa más importante de la estabilidad cinética de los coloides es la existencia de una carga eléctrica en la superficie de las partículas. Como consecuencia de esta carga, los iones de signo contrario tienden a acercarse formando una atmósfera iónica, como se describió para los iones (Sección 10.2c).

Hay que distinguir dos regiones de carga. En primer lugar, existe una capa prácticamente inmóvil formada por iones estrechamente unidos a la superficie de la partícula coloidal y que puede incluir moléculas de agua (si éste es el disolvente). El radio de la esfera que incluye esta capa rígida se denomina **radio de esfuerzo**, y es el principal factor del que depende la movilidad de las partículas. El potencial eléctrico en el radio de esfuerzo relativo a su valor en el medio continuo es el denominado **potencial zeta**, ζ, o **potencial electrocinético**. En segundo lugar, las unidades cargadas atraen una atmósfera de carga opuesta de iones móviles. El conjunto de la capa interna de carga y de la atmósfera iónica externa se denomina **doble capa eléctrica**.

La teoría sobre la estabilidad de las dispersiones liófobas fue desarrollada independientemente por B. Derjaguin y L. Landau y, por E. Verwey y J.T.G. Overbeek, y se conoce como la **teoría DLVO**. Según esta teoría, existe un equilibrio entre las interacciones repulsivas entre las cargas de las dobles capas eléctricas en moléculas vecinas y las interacciones atractivas procedentes de las interacciones de van der Waals entre las moléculas de las partículas. La energía potencial debida a las repulsiones entre dobles capas de partículas de radio a tiene la forma:

$$V_{\text{repulsión}} = +\frac{Aa^2\zeta^2}{R}\,e^{-s/r_D} \tag{41}$$

donde A es una constante, ζ es el potencial zeta,[4] R es la separación entre centros, s es la separación entre las superficies de las dos partículas ($s = R - 2a$, para partículas esféricas de radio a) y r_D es el grosor de la doble capa. Esta expresión es válida para partículas pequeñas con una gran doble capa ($a \ll r_D$). Cuando la doble capa es estrecha ($a \gg r_D$) la expresión debe reemplazarse por

$$V_{\text{repulsión}} = +\tfrac{1}{2}Aa\zeta^2 \ln\left(1 + e^{-s/r_D}\right) \tag{42}$$

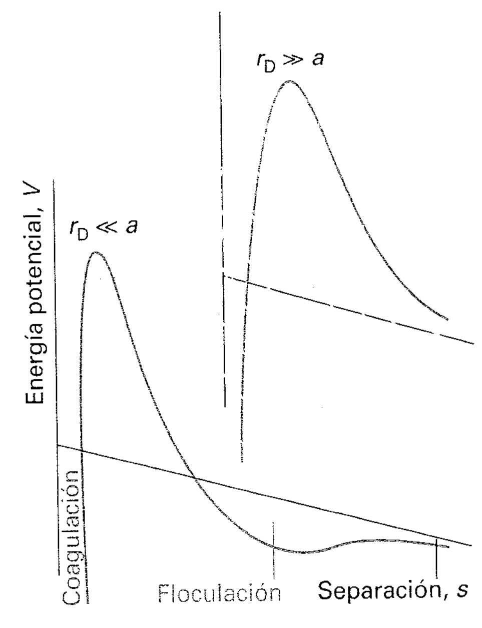
En cada caso, el grosor de la doble capa se puede estimar a partir de una expresión similar a la derivada para el grosor de la atmósfera iónica en la teoría de Debye-Hückel (Ec. 10.33):

$$r_D = \left(\frac{\varepsilon RT}{2\rho F^2 I b^{\ominus}}\right)^{1/2} \tag{43}$$

donde I es la fuerza iónica de la disolución, ρ su densidad y $b^{\ominus} = 1$ mol kg^{-1}. La energía potencial debida a las interacciones atractivas tiene la forma

$$V_{\text{atracción}} = -\frac{B}{s} \tag{44}$$

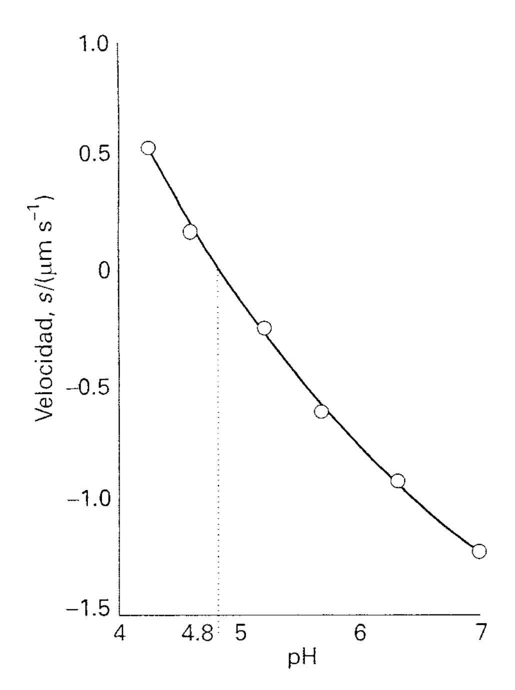
donde B es otra constante. La Figura 23.25 muestra la variación de la energía potencial total con la separación de las partículas.



23.25 Energía potencial de interacción como función de la separación entre los centros de dos partículas y su variación con la relación entre el tamaño de la partícula, a, y el grosor de la doble capa, r_D. Las zonas denominadas coagulación y floculación muestran los mínimos en las curvas de energía potencial cuando se dan estos procesos.

A fuerzas iónicas elevadas, la atmósfera iónica es densa y aparece un segundo mínimo de potencial a distancias elevadas. La agregación de las partículas que tiene lugar debido al efecto estabilizador de este segundo mínimo se denomina **floculación**. A menudo, el material floculado se puede redispersar por agitación porque el pozo es poco profundo. La **coagulación**, la agregación irreversible de distintas partículas para formar una gran partícula,

4 El potencial real es el de la superficie de las partículas; puede ser peligroso identificarlo con el potencial zeta. Ver las referencias en las *Lecturas adicionales*.



Representación de la velocidad de desplazamiento frente al pH a partir de la que se puede determinar el punto isoeléctrico de una macromolécula: este punto corresponde al pH para el que la velocidad de desplazamiento bajo un campo eléctrico es nula.

tiene lugar cuando la separación entre las partículas es tan pequeña que entran en el mínimo primario de potencial y dominan las fuerzas de van der Waals.

La fuerza iónica se incrementa mediante la adición de iones, particularmente de carga elevada, que actúan como agentes floculantes o coagulantes. La regla empírica de **Schulze-Hardy** plantea que los coloides hidrófobos son floculados más eficazmente por iones de carga opuesta y elevado número de carga. Los iones Al^{3+} del alumbre son muy efectivos y se utilizan para inducir la coagulación de la sangre. Cuando el agua de río con arcilla coloidal llega al mar el agua salada induce la floculación y la coagulación, siendo la principal causa de sedimentación en los estuarios.

Los soles de óxidos metálicos tienen tendencia a estar cargados positivamente, mientras que los sulfuros y los metales nobles tienden a tener carga negativa. Las macromoléculas naturales también adquieren carga cuando se dispersan en agua. Una característica importante de las proteínas y de otras macromoléculas naturales es que su carga depende del pH del medio. Por ejemplo, en medios ácidos los protones se unen a los grupos básicos y la carga neta de la macromolécula es positiva; en medios básicos la carga neta es negativa debido a la pérdida de protones. En el **punto isoeléctrico** el pH es tal que la macromolécula no presenta carga neta.

Se determinó la velocidad de desplazamiento de la seroalbúmina bovina (BSA) en disolución acuosa, bajo la influencia de un campo eléctrico y a distintos pH. Los valores se hallan recogidos en la siguiente tabla (los signos opuestos indican direcciones de movimiento opuestas). ¿Cuál es el punto isoeléctrico de la proteína?

pH	4.20	4.56	5.20	5.65	6.30	7.00
Velocidad / (μ m s^{-1})	+0.50	+0.18	−0.25	−0.65	−0.90	−1.25

La macromolécula tiene una movilidad electroforética nula cuando no está cargada. Por tanto, el punto isoeléctrico corresponde al pH para el cual no migra bajo un campo eléctrico. Es necesario, pues, representar la velocidad frente al pH e interpolar el pH de velocidad nula.

La Figura 23.26 muestra la representación de los datos. La velocidad es nula a pH = 4.8, por lo que éste es el punto isoeléctrico.

Para algunas especies, el punto isoeléctrico debe obtenerse por extrapolación, ya que la macromolécula puede no ser estable en todo el intervalo de pH.

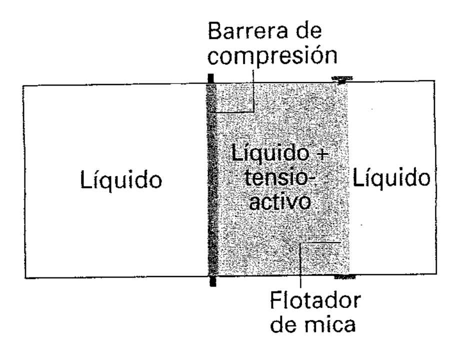
Para otra proteína se han obtenido los siguientes datos:

pH	4.5	5.0	5.5	6.0
Velocidad / (μ m s^{-1})	−0.10	−0.20	−0.30	−0.35

Estimar el pH del punto isoeléctrico.

[4.3]

La función principal de la doble capa eléctrica es conferir estabilidad cinética. Las partículas coloidales que colisionan se abren paso a través de la doble capa y coalescen solamente si la colisión es tan energética que rompe las capas de los iones y moléculas de solvatación, o bien si la agitación térmica ha separado la acumulación superficial de carga. Esto puede ocurrir a temperaturas elevadas y es una de las razones por la que los soles precipitan cuando se calientan. La acción protectora de la doble capa es el motivo por el que es importante no extraer todos los iones cuando se purifica un coloide mediante diálisis y de que las proteínas coagulen más fácilmente en el punto isoeléctrico.



23.27 Diagrama esquemático del aparato utilizado para medir la presión superficial y otras características de una película superficial. Se esparce el tensioactivo en la superficie del líquido en el compartimento y se comprime horizontalmente moviendo la barrera de compresión hacia el flotador de mica. Éste está conectado a un alambre de torsión que registra la diferencia de fuerza entre ambos lados del flotador.

23.10 Películas superficiales

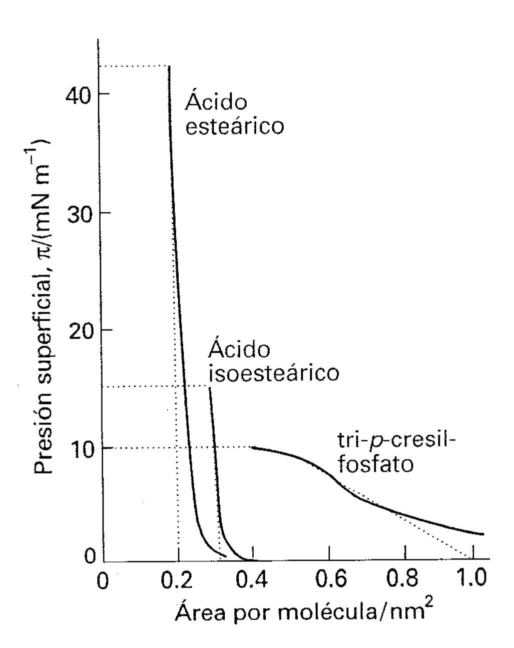
La composición de las capas superficiales se ha investigado mediante el sencillo (pero técnicamente elegante) método de cortar finas capas de la superficie de la disolución y analizar su composición. También se han estudiado las propiedades físicas de las películas superficiales. Las películas superficiales de grosor monomolecular, tales como las formadas por un tensioactivo, se denominan **monocapas**. Cuando una monocapa se ha transferido a un soporte sólido, se denomina una **película de Langmuir-Blodgett**, dado que Irving Langmuir y Katherine Blodgett desarrollaron las técnicas experimentales para estudiarlas.

(a) Presión superficial

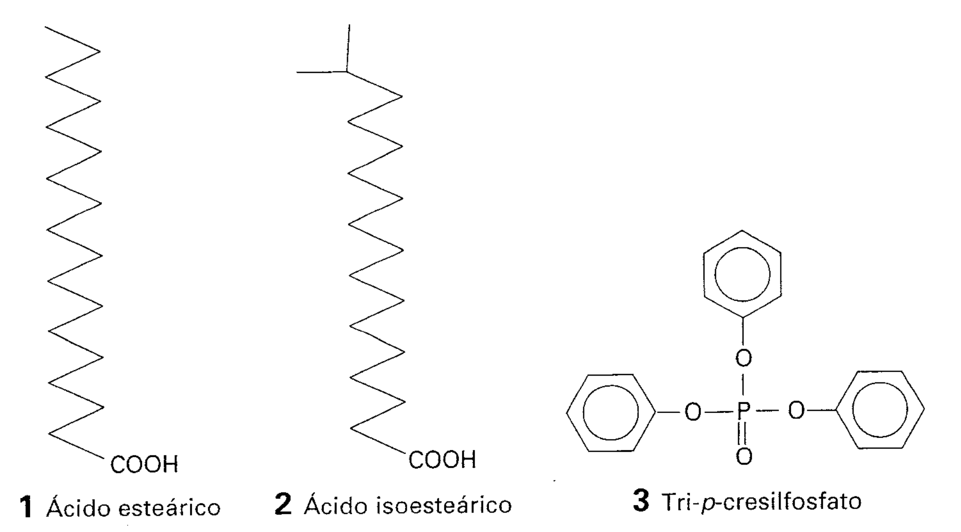
El principal aparato usado para el estudio de las monocapas superficiales es la **balanza superficial** (Fig. 23.27). El aparato consiste en un compartimento poco profundo y una barrera que puede moverse sobre la superficie del líquido del compartimento y por tanto comprimir cualquier monocapa superficial. La **presión superficial**, π, es la diferencia entre las tensiones superficiales del disolvente y de la disolución ($\pi = \gamma^* - \gamma$) y se mide mediante un alambre de torsión que se halla sujeto a una barrera flotante de mica que queda en la superficie y contra la cual se presiona una cara de la monocapa. Las partes del aparato en contacto con líquidos se recubren con politetrafluoroetileno para eliminar los efectos de la interfase sólido-líquido. En un experimento real, una pequeña cantidad (unos 0.01 mg) del tensioactivo investigado se disuelve en un disolvente volátil y se vierte sobre la superficie del agua; la barrera de compresión se mueve a través de la superficie y se determina la presión superficial ejercida sobre la barra de mica.

La Figura 23.28 muestra algunos resultados típicos. Uno de los parámetros obtenidos a partir de las isotermas es el área ocupada por una molécula, siempre que la monocapa esté densamente empaquetada. Dicha cantidad se obtiene por extrapolación de la parte con más pendiente de la isoterma al eje horizontal. Como se puede ver en la figura, aunque el ácido esteárico (1) y el isoesteárico (2) son químicamente muy similares (sólo se diferencian en la posición de un grupo metilo al final de una larga cadena hidrocarbonada), las áreas que ocupan en una monocapa son significativamente diferentes. Sin embargo, ninguno de ellos ocupa tanta superficie como la molécula de tri-*p*-cresilfosfato (3), más parecida a un gran arbusto que a un estilizado árbol.

El segundo hecho importante en la Figura 23.28 es que la isoterma del tri-*p*-cresilfosfato tiene una pendiente mucho menor que las de los ácidos esteárico e isoesteárico. Esta diferencia indica que la película de tri-*p*-cresilfosfato es más compresible que la de ácido esteárico, lo que es consistente con sus estructuras moleculares.



23.28 Variación de la presión superficial con el área ocupada por cada molécula de tensioactivo. Las presiones de colapso se indican mediante las líneas horizontales punteadas.



Un tercer aspecto de las isotermas es la **presión de colapso**, la presión superficial máxima. Cuando una monocapa se comprime por encima del punto representado por la presión de colapso se dobla y colapsa en una película de grosor correspondiente a varias moléculas. Como se puede observar a partir de las isotermas de la Figura 23.28, el ácido esteárico tiene una presión de colapso grande mientras que la del tri-*p*-cresilfosfato es significativamente más pequeña, hecho que indica una película mucho más débil.

(b) Termodinámica de las películas superficiales

Un tensioactivo es activo en la interfase entre dos fases, tales como la interfase entre una fase liófila y otra liófoba. Un tensioactivo se acumula en la interfase, modifica su tensión interfacial y, por tanto, la presión superficial. Para establecer la relación entre la concentración de tensioactivo en la superficie y el cambio de tensión superficial, consideraremos dos fases α y β en contacto y supondremos que el sistema consta de varios componentes, J, cada uno de ellos presente en una cantidad n_J. Si los componentes estuvieran uniformemente distribuidos en cada una de las dos fases hasta llegar a la interfase, considerada como una superficie plana de área σ, la energía de Gibbs total, G, sería la suma de las energías de Gibbs en ambas fases, $G = G(\alpha) + G(\beta)$. Sin embargo, los componentes no están uniformemente distribuidos ya que alguno puede acumularse en la interfase. Como consecuencia, la suma de las dos energías de Gibbs difiere de G en una cantidad denominada la **energía superficial de Gibbs**, $G(\sigma)$:

$$G(\sigma) = G - \{G(\alpha) + G(\beta)\} \qquad [45]$$

De forma similar, si se supone que la concentración de las especies J es uniforme hasta la interfase, se puede concluir que la fase α contiene una cantidad de J $n_J(\alpha)$ y la fase β una cantidad $n_J(\beta)$. Pero, dado que alguna especie se puede acumular en la interfase, la cantidad total de J difiere de la suma de estas dos cantidades en $n_J(\sigma) = n_J - \{n_J(\alpha) + n_J(\beta)\}$. Esta diferencia se denomina **exceso superficial**, Γ_J:

$$\Gamma_J = \frac{n_J(\sigma)}{\sigma} \qquad [46]$$

El exceso superficial puede ser positivo (acumulación de J en la interfase) o negativo (déficit de J en la interfase).

Gibbs dedujo la relación entre el cambio de tensión superficial y la composición de una superficie (expresada en función del exceso superficial). En la *Justificación 23.6* se deriva la **isoterma de Gibbs**, que relaciona las variaciones de potenciales químicos de las especies presentes en la interfase con la variación de tensión superficial:

$$\mathrm{d}\gamma = -\sum_J \Gamma_J \mathrm{d}\mu_J \qquad (47)$$

Justificación 23.6

La variación de G producida por variaciones de T, p y los n_J es:

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \gamma \mathrm{d}\sigma + \sum_J \mu_J \mathrm{d}n_J$$

Cuando se aplica esta relación a G, $G(\alpha)$ y $G(\beta)$ se deduce

$$\mathrm{d}G(\sigma) = -S(\sigma)\mathrm{d}T + \gamma \mathrm{d}\sigma + \sum_J \mu_J \mathrm{d}n_J(\sigma)$$

dado que en el equilibrio el potencial químico de cada componente es el mismo en cada fase, $\mu_J(\alpha) = \mu_J(\beta) = \mu_J(\sigma)$. Según vimos en el estudio de las magnitudes molares parciales (Sección 7.1), la integración de esta ecuación a temperatura constante conduce a

$$G(\sigma) = \gamma\sigma + \sum_J \mu_J n_J(\sigma)$$

Se está buscando una conexión entre el cambio de tensión superficial $d\gamma$ y el cambio de composición en la interfase, por lo que se utiliza el razonamiento que en la Sección 7.1 condujo a la ecuación de Gibbs-Duhem (Ec. 7.12), aunque en este caso se compara la expresión

$$dG(\sigma) = \gamma d\sigma + \sum_J \mu_J dn_J(\sigma)$$

(válida a temperatura constante) con la expresión de la misma magnitud derivada de la ecuación anterior:

$$dG(\sigma) = \gamma d\sigma + \sigma d\gamma + \sum_J \mu_J dn_J + \sum_J n_J(\sigma) d\mu_J$$

La comparación implica que, a temperatura constante,

$$\sigma d\gamma + \sum_J n_J d\mu_J = 0$$

Dividiendo por σ se obtiene la Ec. 47.

Considérese ahora un modelo simplificado de interfase en el que las fases "aceite" y "agua" están separadas por una superficie geométricamente plana. Esta aproximación implica que sólo el tensioactivo, S, se acumula en la interfase de manera que Γ_{agua} y Γ_{aceite} son ambos cero. Entonces la ecuación de Gibbs se transforma en

$$d\gamma = -\Gamma_S d\mu_S \quad (48)$$

Para disoluciones diluidas

$$d\mu_S = RT d \ln c \quad (49)°$$

donde c es la concentración molar del tensioactivo. Se deduce que

$$d\gamma = -RT\Gamma_S \frac{dc}{c}$$

a temperatura constante, o bien

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c}\right)_T = -\frac{RT\Gamma_S}{c} \quad (50)°$$

Si el tensioactivo se acumula en la interfase su exceso superficial es positivo y la Ec. 50 implica que $(\partial\gamma/\partial c)_T < 0$: la tensión superficial disminuye cuando un soluto se acumula en la superficie. A la inversa, si se conoce la dependencia de γ con la concentración, se puede predecir el exceso superficial y emplearlo para estimar el área ocupada por cada molécula de tensioactivo en la superficie.

Ideas clave

- ☐ polímeros
- ☐ monómeros

Tamaño y forma

23.1 Masas molares medias

- ☐ monodisperso
- ☐ polidisperso
- ☐ promedio en número (1)
- ☐ promedio viscoso (3)
- ☐ promedio en peso (2)
- ☐ promedio-z (4)
- ☐ índice de heterogeneidad

23.2 Propiedades coligativas

- ☐ temperatura de Flory
- ☐ disolución θ
- ☐ osmometría en fase vapor
- ☐ polielectrolito
- ☐ polianión
- ☐ policatión
- ☐ polianfolito
- ☐ equilibrio de Donnan

23.3 Sedimentación

- ☐ sedimentación
- ☐ coeficiente de fricción
- ☐ velocidad de desplazamiento
- ☐ constante de sedimentación (11)
- ☐ ecuación de Stokes (13)
- ☐ ecuación de Stokes-Einstein (15)
- ☐ electroforesis
- ☐ electroforesis sobre gel
- ☐ cromatografía por exclusión de tamaño (SEC)
- ☐ cromatografía por permeación de gel (GPC)

23.4 Viscosidad

- ☐ viscosidad intrínseca (19)
- ☐ viscosímetro de Ostwald

- ☐ viscosímetro de tambor rotatorio
- ☐ ecuación de Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada

23.5 Dispersión de la luz
- ☐ dispersión Rayleigh
- ☐ radio de giro (26)
- ☐ dinámica de polímeros
- ☐ dispersión dinámica de la luz

Conformación y configuración
- ☐ estructura primaria
- ☐ polipéptidos
- ☐ estructura secundaria
- ☐ desnaturalización
- ☐ configuración
- ☐ conformación
- ☐ estructura terciaria
- ☐ estructura cuaternaria

23.6 Ovillos aleatorios
- ☐ cadena libremente articulada
- ☐ ovillo aleatorio
- ☐ elastómero ideal
- ☐ entropía conformacional (27)
- ☐ distribución radial (34)
- ☐ longitud de contorno (35)
- ☐ distancia cuadrática media (36)

23.7 Hélices y láminas
- ☐ reglas de Corey-Pauling
- ☐ diagrama de Ramachandran
- ☐ hélice α
- ☐ lámina plegada β

23.8 Estructuras de orden superior
- ☐ transición hélice-ovillo

Coloides y tensioactivos

23.9 Propiedades de los coloides
- ☐ coloide
- ☐ fase dispersa
- ☐ sol
- ☐ aerosol
- ☐ emulsión
- ☐ liófilo
- ☐ liófobo
- ☐ hidrófilo
- ☐ hidrófobo
- ☐ gel
- ☐ tensioactivo
- ☐ electrodiálisis
- ☐ micela
- ☐ concentración micelar crítica (CMC)
- ☐ temperatura de Krafft
- ☐ micela laminar
- ☐ mesofase liotrópica
- ☐ interacción hidrófoba
- ☐ radio de esfuerzo
- ☐ potencial zeta
- ☐ potencial electrocinético
- ☐ doble capa eléctrica
- ☐ teoría DLVO
- ☐ floculación
- ☐ coagulación
- ☐ regla de Schulze-Hardy
- ☐ punto isoeléctrico

23.10 Películas superficiales
- ☐ monocapa
- ☐ película de Langmuir-Blodgett
- ☐ balanza superficial
- ☐ presión superficial
- ☐ presión de colapso
- ☐ energía superficial de Gibbs (45)
- ☐ exceso superficial (46)
- ☐ isoterma de Gibbs (47)

Lecturas adicionales

Artículos de interés general

J.P. Queslel y J.E. Mark, Advances in rubber elasticity and characterization of elastomeric networks. *J. Chem. Educ.* **64**, 491 (1987).

H. Bisswanger, Proteins and enzymes. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **15**, 185. VCH, New York (1996).

C.M. Guttman y B. Franconi, Molecular properties of polymers. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **16**, 549. VCH, New York (1996).

R.H. Barth, Dialysis. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **4**, 533. VCH, New York (1992).

B.Y.H. Liu y D.Y.H.. Pui, Aerosols. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **1**, 415. VCH, New York (1991).

R.J. Hunter, *Foundations of colloid science*, Vols. 1 y 2. Oxford University Press (1987, 1989).

B. Dobiáš, *Coagulation and flocculation.* Marcel Dekker, New York (1993).

Y. Morai, *Micelles.* Plenum, New York (1982).

M. Takeo, Disperse systems. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **5**, 87. VCH, New York (1993).

Textos y fuentes de datos e información

F.W. Billmeyer, *Textbook of polymer science.* Wiley, New York (1984).

I.M. Ward y D.W Hedley, *Mechanical properties of solid polymers.* Wiley, New York (1993).

H.R. Allcock y F.W. Lampe, *Contemporary polymer chemistry.* Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1981).

E.G. Richards, *An introduction to physical properties of large molecules in solution.* Cambridge University Press (1980).

L.H. Sperling, *Physical polymer science.* Wiley-Interscience, New York (1986).

D. Freifelder, *Physical biochemistry.* W.H. Freeman & Co, New York (1982).

P. Flory, *Principles of polymer chemistry.* Cornell University Press, Ithaca (1953).

A.R. Leach, *Molecular modelling: principles and applications,* Longman, Harlow (1996).

D. Frenkel y B. Smit, *Understanding molecular simulation.* Academic Press, San Diego (1996).

Ejercicios

23.1 (a) Calcular la masa molar media en número y la media en peso de una mezcla de cantidades iguales de dos polímeros, uno con M = 62 kg mol^{-1} y el otro con M = 78 kg mol^{-1}.

23.1 (b) Calcular la masa molar media en número y la media en peso de una mezcla de dos polímeros, uno con M = 62 kg mol^{-1} y el otro con M = 78 kg mol^{-1}, que se muestran en una relación (en número de moles) de 3 : 2.

23.2 (a) Una cadena polimérica está formada por 700 segmentos, cada uno con una longitud de 0.90 nm. Si la cadena fuera idealmente flexible, ¿cuál sería la distancia cuadrática media (r.m.s.) entre los extremos de la cadena?

23.2 (b) Una cadena polimérica está formada por 1200 segmentos, cada uno con una longitud de 1.125 nm. Si la cadena fuera idealmente flexible, ¿cuál sería la r.m.s. entre los extremos de la cadena?

23.3 (a) El radio de giro de una cadena molecular larga es de 7.3 nm, siendo los enlaces del tipo C-C. Considerando que la cadena es un ovillo aleatorio, estimar el número de enlaces en la cadena.

23.3 (b) El radio de giro de una cadena molecular larga es de 18.9 nm, siendo la longitud de los enlaces de 450 pm. Considerando que la cadena es un ovillo aleatorio, estimar el número de enlaces en la cadena.

23.4 (a) Calcular la longitud de contorno (la longitud de la cadena extendida) y la r.m.s. (distancia entre extremos) para un polietileno de masa molar 280 kg mol^{-1}.

23.4 (b) Calcular la longitud de contorno (la longitud de la cadena extendida) y la r.m.s. (distancia entre extremos) para un polietileno de masa molar 174 kg mol^{-1}.

23.5 (a) ¿Cuál es la velocidad relativa de sedimentación de dos partículas esféricas de la misma densidad cuyos radios difieren en un factor de 10?

23.5 (b) ¿Cuál es la velocidad relativa de sedimentación de dos partículas esféricas de densidades 1.10 g cm^{-3} y 1.18 g cm^{-3} cuyos radios difieren en un factor de 8.4 y siendo mayor la primera?

23.6 (a) Determinar la velocidad de desplazamiento de una partícula de radio 20 μm y densidad 1750 kg m^{-3} en suspensión en agua (densidad 1000 kg m^{-3}) bajo la única influencia del campo gravitatorio. La viscosidad del agua es de 8.9×10^{-4} kg m^{-1} s^{-1}.

23.6 (b) Determinar la velocidad de desplazamiento de una partícula de radio 15.5 μm y densidad 1250 kg m^{-3} en suspensión en agua (densidad 1000 kg m^{-3}) bajo la única influencia del campo gravitatorio. La viscosidad del agua es de 8.9×10^{-4} kg m^{-1} s^{-1}.

23.7 (a) La hemoglobina humana tiene un volumen específico de 0.749×10^{-3} m^3 kg^{-1}, una constante de sedimentación de 4.48 Sv y un coeficiente de difusión de 6.9×10^{-11} m^2 s^{-1}. A partir de esta información, determinar su masa molar.

23.7 (b) Un polímero sintético tiene un volumen específico de 8.01×10^{-4} m^3 kg^{-1}, una constante de sedimentación de 7.46 Sv y un coeficiente de difusión de 7.72×10^{-11} m^2 s^{-1}. A partir de esta información, determinar su masa molar.

23.8 (a) A 20°C el coeficiente de difusión de una macromolécula es de 8.3×10^{-11} m^2 s^{-1}. Su constante de sedimentación es de 3.2 Sv en una disolución de densidad 1.06 g cm^{-3}. El volumen específico de la macromolécula es de 0.656 cm^3 g^{-1}. Determinar la masa molar de la macromolécula.

23.8 (b) A 20°C el coeficiente de difusión de una macromolécula es de 7.9×10^{-11} m^2 s^{-1}. Su constante de sedimentación es de 5.1 Sv en una disolución de densidad 997 kg m^{-3}. El volumen específico de la macromolécula es de 0.721 cm^3 g^{-1}. Determinar la masa molar de la macromolécula.

23.9 (a) Una disolución está formada por el disolvente, un 30 % en masa de un dímero con M = 30 kg mol^{-1} y su monómero. ¿Qué masa molar media se obtendría a partir de medidas de: (a) presión osmótica, (b) dispersión de la luz?

23.9 (b) Una disolución está formada por un 25 % en masa de un trímero con M = 22 kg mol^{-1} y su monómero. ¿Qué masa molar media se obtendría a partir de medidas de: (a) presión osmótica, (b) dispersión de la luz?

23.10 (a) Un polielectrolito $Na_{20}P$ con M = 100 kg mol^{-1} a una concentración de 1.00 g/(100 cm^3) se equilibró en presencia de NaCl acuoso 0.0010 M (es decir, $[Na^+]_D$ = 0.0010 mol L^{-1}). ¿Cuál es el valor de $[Na^+]_I$ en el equilibrio?

23.10 (b) Un polielectrolito $K_{15}P$ con M = 98.0 kg mol^{-1} a una concentración de 2.00 g/(100 cm^3) se equilibró en presencia de KCl acuoso 0.0015 M (es decir, $[K^+]_D$ = 0.0015 mol L^{-1}). ¿Cuál es el valor de $[K^+]_I$ en el equilibrio?

23.11 (a) Al principio de un experimento de equilibrio de membrana, el primer compartimento contiene 1.00 L de una disolución de un NaX de concentración 0.100 mol L^{-1}, donde X^- no puede atravesar la membrana. El segundo compartimento contiene 2.00 L de NaCl acuoso 0.030 M. Hallar la concentración de Cl^- en el primer compartimento una vez se ha alcanzado el equilibrio.

23.11 (b) Al principio de un experimento de equilibrio de membrana, el primer compartimento contiene 1.00 L de una disolución de un KX de concentración 0.150 mol L^{-1}, donde X^- no puede atravesar la membrana. El segundo compartimento contiene 2.00 L de KCl acuoso 0.045 M. Hallar la concentración de Cl^- en el primer compartimento una vez se ha alcanzado el equilibrio.

23.12 (a) Los datos obtenidos en un experimento de equilibrio de sedimentación realizado a 300 K sobre una disolución acuosa de un soluto macromolecular muestran que la representación de ln c frente a r^2

es una línea recta con una pendiente de 729 cm^{-2}. La velocidad de rotación de la centrífuga era de 50 000 r.p.m. El volumen específico del soluto era de 0.61 $cm^3\ g^{-1}$. Calcular la masa molar del soluto.

23.12 (b) Los datos obtenidos en un experimento de equilibrio de sedimentación realizado a una temperatura de 293 K sobre una disolución acuosa de un soluto macromolecular muestran que la representación de ln c frente a $(r/cm)^2$ es una línea recta con una pendiente de 821. La velocidad de rotación de la centrífuga era de 1080 Hz. El volumen específico del soluto era de $7.2 \times 10^{-4}\ m^3\ kg^{-1}$. Calcular la masa molar del soluto.

23.13 (a) Calcular la aceleración radial (comparada con g) en una celda situada a 6.0 cm del eje de rotación de una centrífuga que gira a 80 000 r.p.m.

23.13 (b) Calcular la aceleración radial (comparada con g) en una celda situada a 5.50 cm del eje de rotación de una centrífuga que gira a 1.32 kHz.

23.14 (a) El algodón es un polímero de celulosa, que es una cadena lineal de moléculas de glucosa. Las cadenas están unidas mediante enlaces por puentes de hidrógeno. Cuando se plancha una camiseta de algodón primero se humedece y después se calienta bajo presión. Justificar este proceso.

23.14 (b) Las secciones de los compartimentos de combustible de la lanzadera espacial *Challenger* se unieron entre sí mediante juntas de caucho de 11 m de circunferencia. Estas juntas fallaron a 0°C, una temperatura muy por encima de la temperatura de cristalización del caucho. Especular sobre las causas del fallo.

Problemas

Problemas numéricos

23.1 Se halló que a 20°C, la dependencia de la presión osmótica de una disolución de una macromolécula con respecto a la concentración era:

$c/(g\ L^{-1})$	1.21	2.72	5.08	6.60
Π/Pa	134	321	655	898

Determinar la masa molar de la macromolécula y el coeficiente osmótico del virial.

23.2 Se midió la presión osmótica de una fracción de policloruro de vinilo en acetona, a 25°C. La densidad del disolvente (que es prácticamente la misma que la de la disolución) era de 0.798 $g\ cm^{-3}$. Calcular la masa molar y el coeficiente osmótico del virial, B, de la fracción a partir de los siguientes datos:

$c/(g/10^2\ cm^3)$	0.200	0.400	0.600	0.088	1.000
h/cm	0.48	1.2	1.86	2.76	3.88

23.3 La dependencia con la concentración de la viscosidad de una disolución de un polímero resultó ser:

$c/(g\ L^{-1})$	1.32	2.89	5.73	9.17
$\eta/(g\ m^{-1}\ s^{-1})$	1.08	1.20	1.42	1.73

La viscosidad del disolvente es de 0.985 $g\ m^{-1}\ s^{-1}$. ¿Cuál es la viscosidad intrínseca del polímero?

23.4 En un experimento de sedimentación se obtuvieron los siguientes datos para la variación de la posición del límite con el tiempo:

t/min	15.5	29.1	36.4	58.2
r/cm	5.05	5.09	5.12	5.19

La velocidad de rotación de la centrífuga era de 45 000 r.p.m. Calcular la constante de sedimentación del soluto.

23.5 En un experimento de ultracentrífuga a 20°C sobre seroalbúmina bovina, se obtuvieron los siguientes datos: ρ = 1.001 $g\ cm^{-3}$, v_s = 1.112 $cm^3\ g^{-1}$ $\omega/2\pi$ = 322 Hz,

r/cm	5.0	5.1	5.2	5.3	5.4
$c/(mg\ cm^{-3})$	0.536	0.284	0.148	0.077	0.039

Determinar la masa molar de la muestra.

23.6 Calcular la velocidad de operación (en r.p.m.) de una ultracentrífuga necesaria para obtener un gradiente de concentración fácilmente medible en un experimento de equilibrio de sedimentación. Considerar que la concentración en el fondo de la celda ha de ser unas 5 veces mayor que en la parte superior. Utilizar $r_{superior}$ = 5.0 cm, $r_{inferior}$ = 7.0 cm, $M \approx 10^5\ g\ mol^{-1}$, $\rho v_s \approx 0.75$, $T = 298$ K.

23.7 Al principio de un experimento de equilibrio de Donnan, el primer compartimento contiene 2.00 L de una disolución que es 0.015 M en el polielectrolito Na_2P (aq) y 0.010 M en NaCl (aq). El segundo compartimento contiene 2 L de una disolución que es 0.0050 M en NaCl (aq) ¿Cuál es la diferencia de potencial en la membrana debida a la diferencia de concentración de Na^+ a 300 K?

23.8 Los análisis de composición de las disoluciones empleada en los estudios de presión osmótica debida a un polielectrolito con ν = 20, mostraron que el equilibrio de concentraciones correspondía a $[Cl^-] \approx$ 0.020 mol L^{-1}. Calcular el coeficiente osmótico del virial para ν = 20. ¿Es dominante el efecto del volumen excluido?

23.9 Estudios de sedimentación de hemoglobina en agua dieron a 20°C una constante de sedimentación S = 4.5 Sv. El coeficiente de difusión a la misma temperatura es de $6.3 \times 10^{-11}\ m^2\ s^{-1}$. Calcular la masa molar de la hemoglobina utilizando v_s = 0.75 $cm^3\ g^{-1}$ para su volumen específico y una densidad de la disolución de ρ = 0.998 $g\ cm^{-3}$. Estimar

el radio efectivo de la molécula de hemoglobina sabiendo que la viscosidad de la disolución es de 1.00×10^{-3} kg m^{-1} s^{-1}.

23.10 A 25°C, los tiempos de flujo a través de un viscosímetro de disoluciones diluidas de poliestireno en benceno son los recogidos en la siguiente tabla. A partir de estos datos, calcular la masa molar de la muestra de poliestireno. Dado que las disoluciones son diluídas, se puede suponer que la densidad de las disoluciones es igual a la del benceno. η(benceno) = 0.601×10^{-3} kg m^{-1} s^{-1} (0.601 cP) a 25°C.

$c/(\text{g L}^{-1})$	0.000	2.22	5.00	8.00	10.00
t/s	208.2	248.1	303.4	371.8	421.3

23.11 Se controló la velocidad de sedimentación de una proteína recién aislada a 20°C con una velocidad de rotación de 50 000 r.p.m. La frontera se alejó de la siguiente manera:

t/s	0	300	600	900	1200	1500	1800
r/cm	6.127	6.153	6.179	6.206	6.232	6.258	6.284

Calcular la constante de sedimentación y la masa molar de la proteína sabiendo que su volumen específico parcial es de 0.728 cm^3 g^{-1}, su coeficiente de difusión a 20°C es de 7.62×10^{-11} m^2 s^{-1} y la densidad de la disolución es de 0.9981 g cm^{-3}. Sugerir una forma para la proteína sabiendo que la viscosidad de la disolución es de 1.00×10^{-3} kg m^{-1} s^{-1} a 20°C.

23.12 Se midieron las viscosidades de disoluciones de poliisobutileno en benceno a 24°C (la temperatura θ del sistema) con los siguientes resultados:

$c/(\text{g}/10^2\ \text{cm}^3)$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$\eta/(10^{-3}\ \text{kg m}^{-1}\ \text{s}^{-1})$	0.647	0.690	0.733	0.777	0.821	0.865

Usar la información de la Tabla 23.3 para deducir la masa molar del polímero.

23.13 Evaluar el radio de giro, R_g, de (a) una esfera sólida de radio a, (b) un largo cilindro recto de radio a y de longitud l. Demostrar que, para una esfera sólida de volumen específico v_s,

$$R_g/\text{nm} \approx 0.056902 \times \{(v_s/\text{cm}^3\,\text{g}^{-1})\ (M/\text{g mol}^{-1})\}^{1/3}$$

Evaluar R_g para una especie con M = 100 kg mol^{-1}, v_s = 0.750 cm^3 g^{-1} y, en el caso del cilindro, un radio de 0.50 nm.

23.14 Usar la información que se da a continuación y la expresión de R_g obtenida para una esfera rígida en el problema anterior para clasificar las siguientes especies como globulares o de tipo barra:

	$M/(\text{g mol}^{-1})$	$v_s/(\text{cm}^3\ \text{g}^{-1})$	R_g/nm
Seroalbúmina	66×10^3	0.752	2.98
Virus en forma de arbusto	10.6×10^6	0.741	12.0
DNA	4×10^6	0.556	117.0

23.15 Los estudios mediante dispersión de la luz de poli(γ-bencil-L-glutamato) disuelto en formamida indican que el radio de giro es proporcional a M, mientras que el poliestireno en butanona tiene un R_g proporcional a $M^{1/2}$. Sugerir argumentos para demostrar que el primer polímero es una varilla rígida, mientras que el segundo es un ovillo aleatorio.

23.16 Las estructuras de macromoléculas cristalinas se pueden determinar mediante técnicas de difracción de rayos X con métodos similares a los usados con moléculas pequeñas. El polietileno completamente cristalino tiene sus cadenas alineadas en una celda unitaria ortorrómbica de dimensiones 740 pm $\times$ 493 pm $\times$ 253 pm y hay dos unidades repetidas CH_2CH_2 en cada celda. Calcular la densidad teórica del polietileno completamente cristalino. La densidad real está entre 0.92 y 0.95 g cm^{-3}.

Problemas teóricos

23.17 Un proceso de polimerización conduce a una distribución gaussiana de polímeros, en el sentido de que la proporción de moléculas con masa molar comprendida entre M y $M + dM$ es proporcional a $e^{-(M-\bar{M})^2/2\gamma}\,dM$. ¿Cuál es la masa molar media en número cuando la distribución es estrecha?

23.18 Considerar la descripción termodinámica de una goma elástica. Los observables son la tensión, t, y la longitud, l (los análogos de p y V en gases). Dado que $dw = t\,dl$, la ecuación básica es $dU = T\,dS + t\,dl$ (se supone que el término $p\,dV$ es despreciable). Si $G = U - TS - tl$, hallar expresiones para dG y dA y deducir las relaciones de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = -\left(\frac{\partial t}{\partial T}\right)_l \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_t$$

Continuar para deducir la ecuación de estado para la goma,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = t - \left(\frac{\partial t}{\partial T}\right)_l$$

23.19 Suponiendo que la tensión requerida para mantener una muestra a una longitud constante es proporcional a la temperatura ($t = aT$, el análogo de $p \propto T$), demostrar que se puede asociar la tensión a la dependencia de la entropía con la longitud de la muestra. Justificar este resultado en términos de la naturaleza molecular de la muestra.

23.20 El radio de giro está definido en la Ec. 26. Demostrar que una definición equivalente es que R_g es la distancia cuadrática media de los átomos o grupos (asumiendo que todos tienen la misma masa), esto es, que $R_g^2 = (1/N)\sum_j R_j^2$, donde R_j es la distancia del átomo j al centro de masas.

23.21 Usar la Ec. 34 para deducir expresiones para (a) la distancia cuadrática media entre los extremos de la cadena, (b) la separación media de los extremos y (c) la separación más probable. Calcular dichas cantidades para una cadena totalmente flexible con N = 4000 y l = 154 pm.

Problemas adicionales suministrados por Carmen Giunta y Charles Trapp

23.22 El poliestireno en ciclohexano forma una disolucion θ a 34.5°C, con una viscosidad intrínseca que está relacionada con la masa molar por $[\eta] = KM^a$. Los siguientes datos del poliestireno en ciclohexano se

han obtenido de L.J. Fetters, N. Hadjichristidis, J.S. Lindner y J.W. Mays [*J. Phys. Chem. Ref. Data* **23**, 619 (1994)].

$M/(\text{kg mol}^{-1})$	10.0	19.8	106	249	359
$[\eta]/(\text{cm}^3\ \text{g}^{-1})$	8.90	11.9	28.1	44.0	51.2
$M/(\text{kg mol}^{-1})$	860	1800	5470	9720	56 800
$[\eta]/(\text{cm}^3\ \text{g}^{-1})$	77.6	113.9	195	275	667

Determinar los parámetros K y a. ¿Cuál es la masa molar de un poliestireno que forma una disolución θ en ciclohexano con $[\eta] = 100\ \text{cm}^3\ \text{g}^{-1}$?

23.23 Los estudiosos de polímeros a menudo dan sus datos en unas unidades algo extrañas. Por ejemplo, en la determinación de masas molares de polímeros en disolución por osmometría, la presión osmótica se suele dar en gramos por centímetro cuadrado (g cm^{-2}) y la concentración en gramos por centímetro cúbico (g cm^{-3}). (a) Con esta elección de unidades, ¿cuáles serían las unidades de R en la ecuación de van't Hoff? (b) Los datos de la siguiente tabla que muestran la dependencia de la presión osmótica con la concentración para el poliisobuteno en clorobenceno a 25°C han sido extraídos de J. Leonard y H. Daoust [*J. Polymer Sci.* **57**, 53(1962)]. A partir de estos datos determinar la masa molar media en número empleando la representación Π/c frente a c. (c) Los disolventes θ son aquellos para los que el segundo coeficiente osmótico del virial es nulo; para disolventes "pobres" la representación es lineal y no lo es para buenos disolventes. A partir de la representación obtenida, ¿cómo se clasificaría el clorobenceno como disolvente del poliisobuteno? Racionalizar los resultados atendiendo a las estructuras moleculares de polímero y disolvente. (d) Determinar el segundo y tercer coeficiente osmótico del virial ajustando la curva a la forma del virial de la ecuación de la presión osmótica. (e) Experimentalmente se suele hallar que la expansión del virial se puede representar como

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M}\left(1 + B'c + gB'^2c^2 + \cdots\right)$$

y, para buenos disolventes, el pámetro g suele valer 0.25. Ignorando los términos posteriores al cuadrático, obtener una ecuación para $(\Pi/c)^{1/2}$ y representar esta magnitud frente a c. Determinar el segundo y tercer coeficiente osmótico del virial a partir de esta representación y comparar los valores obtenidos con los de la anterior representación. ¿Confirma esta representación el valor sugerido para g?

$10^{-2}(\Pi/c)/(\text{g cm}^{-2}/\text{g cm}^{-3})$	2.6	2.9	3.6	4.3	6.0	12.0
$c/(\text{g cm}^{-3})$	0.0050	0.010	0.020	0.033	0.057	0.10
$10^{-2}(\Pi/c)/(\text{g cm}^{-2}/\text{g cm}^{-3})$	19.0	31.0	38.0	52	63	
$c/(\text{g cm}^{-3})$	0.145	0.195	0.245	0.27	0.29	

23.24 Un fabricante de perlas de poliestireno dice que tienen una masa molar media de 250 kg mol^{-1}. Un estudiante de química física analiza disoluciones diluidas de esta perlas mediante un viscosímetro de Ostwald en un buen disolvente, el tolueno, y en el disolvente θ, el ciclohexano. La siguiente tabla da los tiempos de drenaje, t_D, en función de la concentración para los dos disolventes. (a) Ajustar los datos a la ecuación del virial viscosimétrica

$$\eta = \eta^* \left(1 + [\eta]c + k'[\eta]^2c^2 + \cdots\right)$$

donde k' es la llamada *constante de Huggins*, cuyo valor está normalmente en el intervalo 0.35-0.40. A partir del ajuste, determinar la viscosidad intrínseca y la constante de Huggins. (b) Usar la ecuación empírica de Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada (Ec. 21) para determinar la masa molar del poliestireno en los dos disolventes. Para un disolvente θ, $a = 0.5$ y $K = 8.2 \times 10^{-5}\ \text{L g}^{-1}$ para el ciclohexano; para el tolueno $a = 0.72$ y $K = 1.15 \times 10^{-5}\ \text{L g}^{-1}$. (c) De acuerdo con una teoría general propuesta por Kirkwood y Riseman, la distancia cuadrática media entre los extremos de una cadena polimérica en disolución está relacionada con $[\eta]$ mediante $[\eta] = \Phi \langle r^2\rangle^{1/2}/M$, donde Φ es una constante universal que vale 2.84×10^{26} cuando $[\eta]$ se expresa en litros por gramo y la distancia en metros. Calcular dicha cantidad para cada disolvente. (d) A partir de las masas molares calcular el número medio de unidades del monómero estireno ($C_6H_5CH{=}CH_2$), $\langle n\rangle$. (e) Calcular la longitud de una configuración plana en zigzag completamente estirada, sabiendo que la distancia C-C es de 154 pm y que el ángulo de enlace CCC es de 109°. (f) Usar la Ec. 39 para calcular el radio de giro, R_g, y también $\langle r^2\rangle^{1/2} = n^{1/2}$. Comparar estos resultados con los previstos por la teoría de Kirkwood-Riseman: ¿cuál proporciona un mejor ajuste? (g) Comparar los valores de M con los resultados del Problema 23.23. ¿Existe alguna razón por la que deberían o no deberían coincidir? ¿Es válida la afirmación que sostiene el fabricante?

$c/(\text{g L}^{-1}$ tolueno$)$	0	1.0	3.0	5.0
t_D/s	8.37	9.4	10.72	12.52
$c/(\text{g L}^{-1}$ ciclohexano$)$	0	1.0	1.5	2.0
t_D/s	8.32	8.67	8.85	9.03

23.25 Los datos de la siguiente tabla de presiones osmóticas de policloropreno ($\rho = 1.25\ \text{g cm}^{-3}$) en tolueno ($\rho = 0.858\ \text{g cm}^{-3}$) a 30°C, se han obtenido a partir de K. Sato, F.R. Eirich y J.E. Mark [*J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **14**, 619 (1976)]. Determinar la masa molar del policloropreno y el segundo coeficiente osmótico del virial.

$c/(\text{mg cm}^{-3})$	1.33	2.10	4.52	7.18	9.87
$\Pi/(\text{N m}^{-2})$	30	51	132	246	390

23.26 Para la calibración de muchos métodos empleados en la caracterización de disoluciones poliméricas se usan frecuentemente disoluciones estándar de poliestireno de masa molar media conocida. Para una calibración de cromatografía por permeación de gel, M. Kolinsky y J. Janca [*J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **12**, 1181 (1974)] emplearon poliestireno en tetrahidrofurano (THF). La siguiente tabla incluye los valores obtenidos a 25°C de la viscosidad intrínseca, $[\eta]$ en función de la masa molar. (a) Obtener las constantes de Mark-Houwink que se ajusten a los datos. (b) Comparar los valores con los de la Tabla 23.3 y el Ejemplo 23.5. ¿Cómo se pueden explicar las diferencias?

$M_v/(\text{kg mol}^{-1})$	5.0	10.3	19.85	51	98.2	173	411	867
$[\eta]/(\text{cm}^3\ \text{g}^{-1})$	5.5	8.8	14.0	27.6	43.6	67.0	125.0	206.7

23.27 Recientemente, existe mucho interés en los polímeros conductores electrónicos, siendo la determinación de sus masas molares medias una parte importante de su caracterización. S. Holdcroft [*J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **29**, 1585 (1991)] ha determinado la masa molar y las constantes de

Mark-Houwink para un polímero conductor, poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) en tetrahidrofurano (THF) a 25°C con métodos similares a los empleados en polímeros no conductores. Los valores de masa molar y viscosidad intrínseca de la siguiente tabla han sido adaptados a partir de sus datos. Determinar las constantes de la ecuación de Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada y comparar los valores obtenidos con la solución del Problema 23.26.

$M_v/(\mathrm{kg\ mol^{-1}})$	3,8	11,1	15,3	58,8
$[\eta]/(\mathrm{cm^3\ g^{-1}})$	6,23	17,44	23,73	85,28

23.28 Para la determinación de masas molares de macromoléculas mediante la ecuación de Sverberg (Ec. 16) existe el problema de que tanto S como D dependen de la concentración. Consecuentemente, para obtener valores exactos de $\overline{M}_w$ debe emplearse la expansión del virial a dilución infinita

$$\frac{bD}{SRT} = \frac{1}{\overline{M}_w}(1 + 2B'c + 3gB'^2c^2 + \cdots)$$

donde g es el parámetro introducido en el Problema 23.23. Los datos de la siguiente tabla fueron obtenidos por W.J. Closs, B.R. Jennings y H.G. Gerrard [*Eur. Polymer J.* 4, 639 (1968)] para el poliestireno en ciclohexano a 35°C. La densidad del ciclohexano a esta temperatura, que puede considerarse igual a la densidad de la disolución, es de 0.765 g $\mathrm{cm^{-3}}$ y el volumen específico parcial del poliestireno es de 0.93 $\mathrm{cm^3\ g^{-1}}$. La dependencia del coeficiente de difusión para estas disoluciones ha sido determinada empíricamente por T.A. King, A. Knox, W.I. Lee y J.D.G. McAdam [*Polymer* **14**, 151 (1973)] y viene dada por la relación $D/(\mathrm{cm^2\ s^{-1}}) = 1.3 \times 10^{-4}\,[\overline{M}_w/(\mathrm{g\ mol^{-1}})]^{-0.497}$. Determinar la masa molar del poliestireno en ciclohexano y el segundo coeficiente osmótico del virial, B'. Comparar la masa molar obtenida con la calculada en el Problema 23.24. ¿Existe alguna razón para que sean iguales?

$c/(\mathrm{mg\ cm^{-3}})$	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0
$S/(10^{-13}\ \mathrm{s})$	14.8	13.9	13.1	12.4	11.8	11.2

Microproyectos Parte 2:

Preparados por M. Cady y C.A. Trapp

2.1 La radiación del cuerpo negro y el efecto invernadero

La temperatura media de la Tierra observada experimentalmente es de 288.16 K. Esta temperatura se mantiene en un estado estacionario gracias a un balance energético entre la radiación solar absorbida por la Tierra y la radiación del cuerpo negro, que es emitida por la Tierra y perdida en el espacio. Los balances de energía de este tipo se suelen tratar en términos del flujo de energía, J, la energía que atraviesa un área en un determinado intervalo, dividida por el área y la duración del intervalo; se expresa en vatios por metro cuadrado (W m^{-2}).

(a) Demostrar que $J = \frac{1}{4} c\, \mathcal{E}$, siendo $\mathcal{E}$ la densidad isotrópica de energía del cuerpo negro (Ec. 11.5). *Sugerencia.* Estimar la energía que pasa a través de un área A en un determinado tiempo; utilizar coordenadas esféricas centradas en A y observar que sólo los elementos de volumen contenidos en el hemisferio de radio c contribuyen al flujo a través de A. Determinar también $f(\tilde{\nu})$, siendo $d\mathcal{E} = f(\tilde{\nu})\, d\tilde{\nu}$ y demostrar que la ecuación de Stefan-Boltzmann viene dada por la Ecuación 11.6. Usar $f(\tilde{\nu})$ para demostrar gráficamente que la emisión del cuerpo negro de la Tierra corresponde al infrarrojo.

(b) Considerar un modelo atmosférico constituido solamente por oxígeno y nitrógeno atmosféricos. ¿Pueden absorber estos gases alguna emisión del cuerpo negro de la Tierra? ¿Por qué? Determinar el valor de la temperatura superficial de la Tierra prevista por este modelo. Experimentalmente se ha observado que el flujo de energía solar perpendicular a la atmósfera terrestre es de 0.1353 W cm^{-2} y que la fracción de radiación solar dispersada por los gases y las nubes (el albedo) es de 0.29. Considerar que la magnitud de la energía solar absorbida por la Tierra es igual al área del disco ecuatorial de la Tierra por la fracción del flujo de radiación solar no dispersada. La diferencia entre el valor experimental de la temperatura de la Tierra y la temperatura prevista por este modelo es debida al denominado efecto invernadero.

(c) Considerar ahora un modelo atmosférico consistente en nitrógeno, oxígeno, un poco de vapor de agua y de dióxido de carbono. ¿Por qué el agua y el dióxido de carbono pueden absorber parte de la radiacion del cuerpo negro de la Tierra? ¿Qué modos vibracionales son los responsables de esta absorción? El vapor de agua absorbe de una forma importante entre 1300 cm^{-1} y 1900 cm^{-1} y también entre 3550 cm^{-1} y 3900 cm^{-1}, mientras que el dióxido de carbono lo hace entre 500 cm^{-1} y 725 cm^{-1} y también entre 2250 cm^{-1} y 2400 cm^{-1}. ¿Por qué son tan anchas estas bandas? Considerar que estos gases absorben toda la radiación comprendida en estas bandas y calcular la temperatura superficial media prevista por este modelo atmosférico. ¿Qué porcentaje del efecto invernadero se puede explicar por la presencia en la atmósfera de vapor de agua y dióxido de carbono?

2.2 Efecto túnel unidimensional

Sea el espacio unidimensional en el que una partícula puede experimentar tres potenciales, dependiendo de su posición. Estos potenciales son: $V = 0$ para $-\infty < x \leq 0$, $V = V_2$ para $0 \leq x \leq L$, $V = V_3$ para $L \leq x \leq \infty$. La función de onda de la partícula debe tener la componente e^{ik_1x} incidente sobre la barrera V_2 y la componente reflejada e^{-ik_1x} en la zona 1 ($-\infty < x \leq 0$). En la zona 3 la función de onda sólo tiene la componente directa, e^{ik_3x}, que representa una partícula que ha atravesado la barrera. La energía de la partícula, E, está comprendida en el intervalo $V_2 > E > V_3$. La probabilidad de transmisión, T, es la relación entre el cuadrado del módulo de la amplitud en la zona 3 y el cuadrado del módulo de la amplitud incidente.

(a) Basar el cálculo en la continuidad de las amplitudes y en la pendiente de la función de onda en la frontera entre zonas y derivar una ecuación general para T.

(b) Demostrar que la ecuación general para T se reduce a la Ec. 12.27 en el límite de barrera alta, cuando $V_1 = V_3 = 0$.

(c) Representar la probabilidad túnel del protón cuando $V_3 = 0$, $L = 50$ pm y $E = 10$ kJ mol^{-1} en el intervalo $E < V_2 < 2E$.

2.3 Orbitales hidrogenoides

Las Tablas 13.1 y 13.2 contienen expresiones explícitas para orbitales hidrogenoides.

(a) Verificar que el orbital $3p_x$ está normalizado (a 1) y que $3p_x$ y $3d_{xy}$ son mutuamente ortogonales.

(b) Determinar la posición de los nodos radiales y de los planos nodales de los orbitales $3s$, $3p_x$ y $3d_{xy}$.

(c) Determinar el radio medio del orbital $3s$.

(d) Representar la función de distribución radial de los tres orbitales (de la parte (b)) y discutir la importancia de las representaciones para interpretar las propiedades de los átomos polielectrónicos.

(e) Obtener representaciones polares en el plano xy y representaciones de las superficies de contorno para estos orbitales. Construir las superficies de contorno de manera que la distancia desde el origen a la superficie sea el valor absoluto de la parte angular de la función de onda. Comparar las superficies de contorno para los orbitales s, p y d con las de un orbital f, como por ejemplo $\psi_f \propto x(5z^2 - r^2) \propto \operatorname{sen}\theta(5\cos^2\theta - 1)\cos\phi$.

2.4 Una paradoja de la función de partición

Considerar la función de partición electrónica de un gas de hidrógeno supuesto ideal de densidad 1.99×10^{-4} kg m^{-3} y a 5780 K. Estas son las condiciones medias en la fotosfera solar, la capa superficial del Sol que tiene una amplitud de unos 190 km.

Estructura

(a) Demostrar que esta función de partición, que implica la suma a un número infinito de estados cuánticos que son soluciones para un átomo de hidrógeno aislado, es infinita.

(b) Desarrollar un argumento teórico para truncar la suma y estimar el máximo número de estados cuánticos que contribuyen a la suma.

(c) Calcular la probabilidad de equilibrio de que un electrón del hidrógeno atómico esté en cada estado cuántico. ¿Existen algunas implicaciones generales concernientes a los estados electrónicos que deban ser observadas por otros átomos y moléculas? ¿Es prudente aplicar estos cálculos al estudio de la fotosfera solar?

2.5 La inversión del amoniaco

(a) Utilizar conceptos mecanicocuánticos para explicar el origen de las absorciones del amoniaco en la zona de microondas a 0.8 cm^{-1} y 36 cm^{-1} y en el infrarrojo a 1000 cm^{-1}. Todas las absorciones están asociadas a la inversión tipo paraguas del amoniaco (ver la ilustración); la absorción a 1000 cm^{-1} es la transición infrarroja de menor energía asociada con la inversión.

(b) Demostrar que

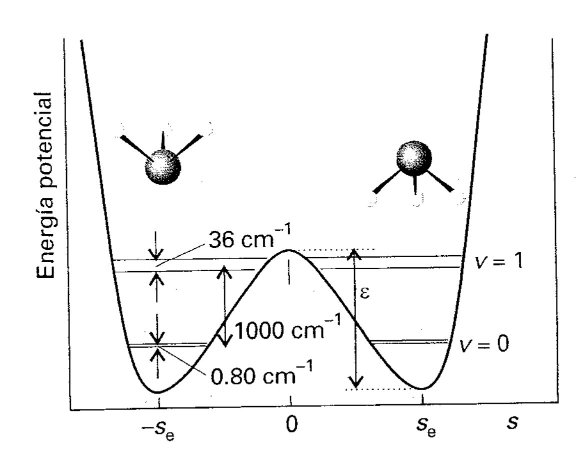
$$C = 2B^{1/2} \qquad D = \frac{s_e}{\operatorname{arccosh} B^{1/4}}$$

asumiendo un potencial de inversión de la forma

$$V(s) = A\,\{1 + B\,\mathrm{sech}^4\,(s/D) - C\,\mathrm{sech}^2\,(s/D)\}$$

donde s es la distancia del nitrógeno perpendicular al plano de los tres hidrógenos. En $s = s_e$ el potencial tiene el valor mínimo, igual a cero, y los parámetros A, B, C y D son todos positivos.

(c) Utilizar las líneas de absorción y s_e = 0.381 pm para determinar los parámetros del potencial y la altura de la barrera de potencial de inversión, ε. Simplificar los cálculos considerando que las funciones de onda vibracionales de los modos de inversión están adecuadamente descritas por funciones de onda del oscilador armónico. Considerar también que las distancias entre los átomos de hidrógeno permanecen constantes durante la inversión. Esta aproximación simplifica la masa efectiva a: $m_{ef} = 3m_H m_N/(3m_H + m_N)$.



2.6 Espectros de vibración-rotación y constantes moleculares

La Tabla 1 resume las líneas de absorción de alta resolución de tres bandas vibracionales infrarrojas del monóxido de carbono.

(a) Asignar J y m a cada línea, usando J para representar el estado rotacional inicial y definiendo $m = -J$ para las ramas P y $m = J + 1$ para las ramas R. Derivar una ecuación para la dependencia de las líneas espectrales con m, incluyendo términos de anarmonicidad, distorsión centrífuga y acoplamiento rotación-vibración. La perturbación rotación-vibración de la energía del estado (v, J) es igual a $-a(v + \frac{1}{2})J(J + 1)$, siendo a la constante de acoplamiento rotación-vibracion molecular.

(b) Determinar todas las constantes moleculares asociadas a la línea de absorción, realizando el análisis de regresión apropiado de los datos de la Tabla 1. R_e; los momentos de inercia y longitudes de enlace para los estados vibracionales v = 0, 1, 2, 3 (definirlos por analogía a

Tabla 1 Números de onda ($\tilde{\nu}/cm^{-1}$) de las líneas de absorción infrarrojas de las bandas vibracionales del monóxido de carbono. [N. Mina-Camilde, C.I. Manzariares y J.F. Caballero, *J. Chem. Educ.* **73**, 804 (1996).]

1 ← 0		2 ← 0		3 ← 0	
2059.6	2146.9	4169.8	4263.2	6253.1	6353.8
2063.9	2150.7	4174.6	4267.2	6259.3	6357.2
2068.8	2154.1	4180.0	4270.6	6264.6	6361.0
2073.1	2158.0	4184.8	4274.4	6270.4	6364.4
2077.4	2161.8	4190.1	4277.8	6276.2	6367.8
2081.8	2165.2	4194.9	4281.2	6281.5	6370.7
2086.1	2169.0	4199.7	4284.6	6286.8	6374.1
2090.5	2172.4	4204.1	4287.9	6291.6	6377.0
2094.3	2175.8	4208.9	4290.8	6296.9	6379.9
2098.7	2179.2	4213.7	4294.2	6303.7	6382.7
2103.0	2183.0	4218.0	4297.1	6307.1	6385.2
2106.8	2186.4	4222.4	4300.5	6311.4	6388.0
2111.2	2189.8	4226.7	4303.4	6316.2	6390.5
2115.5	2193.1	4231.1	4306.6	6321.0	6392.9
2119.4	2196.5	4235.4	4308.7	6325.4	6394.8
2123.2	2199.4	4239.7	4311.6	6329.7	6397.2
2127.1	2202.8	4244.1	4314.0	6334.0	6399.1
2131.4	2206.2	4247.9	4316.9	6337.9	6401.1
2135.3	2209.1	4251.8	4319.3	6342.2	6403.0
2139.2	2212.4	4255.6	4321.7	6346.1	6404.6

Estructura

(a) Demostrar que esta función de partición, que implica la suma a un número infinito de estados cuánticos que son soluciones para un átomo de hidrógeno aislado, es infinita.

(b) Desarrollar un argumento teórico para truncar la suma y estimar el máximo número de estados cuánticos que contribuyen a la suma.

(c) Calcular la probabilidad de equilibrio de que un electrón del hidrógeno atómico esté en cada estado cuántico. ¿Existen algunas implicaciones generales concernientes a los estados electrónicos que deban ser observadas por otros átomos y moléculas? ¿Es prudente aplicar estos cálculos al estudio de la fotosfera solar?

2.5 La inversión del amoniaco

(a) Utilizar conceptos mecanicocuánticos para explicar el origen de las absorciones del amoniaco en la zona de microondas a 0.8 cm^{-1} y 36 cm^{-1} y en el infrarrojo a 1000 cm^{-1}. Todas las absorciones están asociadas a la inversión tipo paraguas del amoniaco (ver la ilustración); la absorción a 1000 cm^{-1} es la transición infrarroja de menor energía asociada con la inversión.

(b) Demostrar que

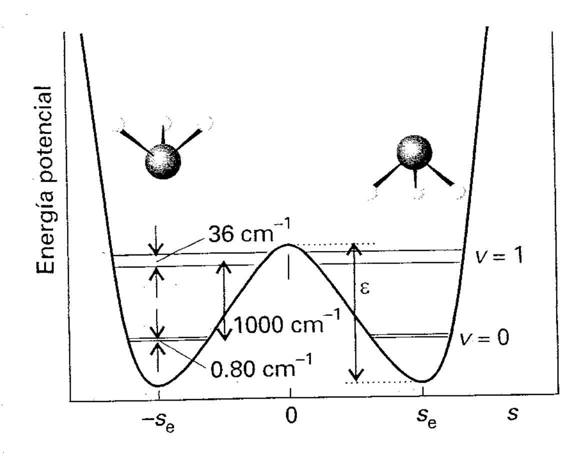
$$C = 2B^{1/2} \qquad D = \frac{s_e}{\operatorname{arccosh} B^{1/4}}$$

asumiendo un potencial de inversión de la forma

$$V(s) = A\,\{1 + B\,\mathrm{sech}^4\,(s/D) - C\,\mathrm{sech}^2\,(s/D)\}$$

donde s es la distancia del nitrógeno perpendicular al plano de los tres hidrógenos. En $s = s_e$ el potencial tiene el valor mínimo, igual a cero, y los parámetros A, B, C y D son todos positivos.

(c) Utilizar las líneas de absorción y s_e = 0.381 pm para determinar los parámetros del potencial y la altura de la barrera de potencial de inversión, ε. Simplificar los cálculos considerando que las funciones de onda vibracionales de los modos de inversión están adecuadamente descritas por funciones de onda del oscilador armónico. Considerar también que las distancias entre los átomos de hidrógeno permanecen constantes durante la inversión. Esta aproximación simplifica la masa efectiva a: $m_{ef} = 3m_H m_N/(3m_H + m_N)$.



2.6 Espectros de vibración-rotación y constantes moleculares

La Tabla 1 resume las líneas de absorción de alta resolución de tres bandas vibracionales infrarrojas del monóxido de carbono.

(a) Asignar J y m a cada línea, usando J para representar el estado rotacional inicial y definiendo $m = -J$ para las ramas P y $m = J + 1$ para las ramas R. Derivar una ecuación para la dependencia de las líneas espectrales con m, incluyendo términos de anarmonicidad, distorsión centrífuga y acoplamiento rotación-vibración. La perturbación rotación-vibración de la energía del estado (υ, J) es igual a $-a(\upsilon + \frac{1}{2})J(J + 1)$, siendo a la constante de acoplamiento rotación-vibracion molecular.

(b) Determinar todas las constantes moleculares asociadas a la línea de absorción, realizando el análisis de regresión apropiado de los datos de la Tabla 1. R_e; los momentos de inercia y longitudes de enlace para los estados vibracionales υ = 0, 1, 2, 3 (definirlos por analogía a

Tabla 1 Números de onda ($\tilde{\nu}/cm^{-1}$) de las líneas de absorción infrarrojas de las bandas vibracionales del monóxido de carbono. [N. Mina-Camilde, C.I. Manzariares y J.F. Caballero, *J. Chem. Educ.* 73, 804 (1996).]

	1 ← 0		2 ← 0		3 ← 0
2059.6	2146.9	4169.8	4263.2	6253.1	6353.8
2063.9	2150.7	4174.6	4267.2	6259.3	6357.2
2068.8	2154.1	4180.0	4270.6	6264.6	6361.0
2073.1	2158.0	4184.8	4274.4	6270.4	6364.4
2077.4	2161.8	4190.1	4277.8	6276.2	6367.8
2081.8	2165.2	4194.9	4281.2	6281.5	6370.7
2086.1	2169.0	4199.7	4284.6	6286.8	6374.1
2090.5	2172.4	4204.1	4287.9	6291.6	6377.0
2094.3	2175.8	4208.9	4290.8	6296.9	6379.9
2098.7	2179.2	4213.7	4294.2	6303.7	6382.7
2103.0	2183.0	4218.0	4297.1	6307.1	6385.2
2106.8	2186.4	4222.4	4300.5	6311.4	6388.0
2111.2	2189.8	4226.7	4303.4	6316.2	6390.5
2115.5	2193.1	4231.1	4306.6	6321.0	6392.9
2119.4	2196.5	4235.4	4308.7	6325.4	6394.8
2123.2	2199.4	4239.7	4311.6	6329.7	6397.2
2127.1	2202.8	4244.1	4314.0	6334.0	6399.1
2131.4	2206.2	4247.9	4316.9	6337.9	6401.1
2135.3	2209.1	4251.8	4319.3	6342.2	6403.0
2139.2	2212.4	4255.6	4321.7	6346.1	6404.6

los modelos del oscilador armónico y del rotor rígido); la profundidad del potencial de Morse, D_e (la "energía de disociación espectroscópica") y D_0 (la energía de disociación de enlace).

2.7 Una banda de absorción IR del dióxido de carbono

Una mezcla de dióxido de carbono (2.1 %) y helio, a 1.00 bar y 298 K en una celda de gases de 10 cm de longitud, tiene una banda de absorción IR centrada en 2349 cm^{-1} con absorbancias, $A(\tilde{v})$, descritas por

$$A(\tilde{v}) = \frac{a_1}{1 + a_2(\tilde{v} - a_3)^2} + \frac{a_4}{1 + a_5(\tilde{v} - a_6)^2}$$

con los coeficientes $a_1 = 0.932$, $a_2 = 0.005050$ cm^2, $a_3 = 2333$ cm^{-1}, $a_4 = 1.504$, $a_5 = 0.01521$ cm^2, $a_6 = 2362$ cm^{-1}.

(a) Representar $A(\tilde{v})$ y $\varepsilon(\tilde{v})$. ¿Cuál es el origen de la banda y de la anchura de la banda? ¿Cuáles son las transiciones permitidas y prohibidas de esta banda?

(b) Calcular los números de onda de la transición y las absorbancias utilizando el modelo simple del oscilador armónico-rotor rígido y comparar los resultados con los experimentales. La longitud de enlace del CO es de 116.2 pm.

(c) ¿Hasta que altura, h, toda la emisión IR de la Tierra es absorbida básicamente por el dióxido de carbono atmosférico? La fracción molar de CO_2 en la atmósfera es de 3.3×10^{-4} y $T/K = 288 - 0.0065(h/\text{m})$ hasta 10 km. Dibujar un gráfico bidimensional de la transmitancia atmosférica de la banda como función de la altura y del número de onda.

2.8 Enlaces σ y π

Utilizar los orbitales atómicos hidrogenoides $2p_x$ y $2p_z$ para construir una descripción LCAO sencilla de los orbitales moleculares $2p\sigma$ y $2p\pi$.

(a) Dibujar la densidad de probabilidad, la superficie y mapas de contorno de las amplitudes en el plano xz de los orbitales moleculares $2p_z\sigma$ y $2p_z\sigma^*$.

(b) Dibujar la superficie y mapas de contorno de las amplitudes en el plano xz de los orbitales moleculares $2p_x\pi$ y $2p_x\pi^*$. Incluir gráficos para las distancias internucleares, R, de $10a_0$ y $3a_0$. Interpretar los gráficos y discutir por qué los científicos están muy interesados en esta información gráfica.

2.9 Análisis numérico de la descripción LCAO-MO simple del H_2^+

Los LCAO-MO construidos a partir de funciones de onda $1s$ hidrogenoides centradas en núcleos separados una distancia R y con simetría g, no describen adecuadamente el estado fundamental del ion molécula de hidrógeno. Este ejemplo visualiza las características funcionales que debe cumplir la función de onda, el enlace y los métodos numéricos necesarios en la mecánica cuántica. Las integrales de solapamiento, Coulomb y de resonancia de este LCAO-MO se pueden calcular analíticamente para dar los resultados de las Ec. 14.12 y 14.13. En este problema se evalúan las integrales para S, j y k numéricamente y se comparan los resultados con los valores determinados a partir de la integración analítica de la Ec.14.13.

(a) Usar la función de onda LCAO-MO y el hamiltoniano del H_2^+ para derivar ecuaciones para las integrales de Coulomb y de resonancia en términos de j y k, no integrando j y k analíticamente. Evaluar las integrales de solapamiento, de Coulomb y de resonancia numéricamente, y también la energía total para el orbital molecular $1s\sigma_g$ en el intervalo $a_0 < R < 4a_0$. Comparar los resultados obtenidos a través de la integración numérica con los obtenidos con las expresiones analíticas.

(b) Emplear los resultados de las integraciones numéricas para representar la energía total, $E(R)$, y determinar el mínimo de energía, la distancia internuclear de equilibrio y la energía de disociación espectroscópica (D_e).

2.10 El método variacional: H_2^+

Se puede obtener una descripción precisa de la distancia de enlace, R_e, del ion molécula de hidrógeno construyendo un orbital molecular con el parámetro variacional, η, con el LCAO-MO fundamental obtenido a base de dos orbitales hidrogenoides $1s$ centrados en los núcleos A y B. Si la distancia nuclear es R, el MO es

$$\psi = N\left(e^{-\eta r_A/a_0} + e^{-\eta r_B/a_0}\right) \qquad N = \left(\frac{\eta^3}{2\pi a_0^3(1 + S)}\right)^{1/2}$$

(a) Usar la función de onda y el principio variacional para determinar η, R_e, la energía electrónica (E_{el}), la energía total mínima (E) y D_e. El hamiltoniano electrónico no contiene el término de repulsión nuclear. Representar $\eta(R)$, $E_{el}(R)$ y $E(R)$. Con este MO se observa que la energía electrónica es la suma del valor esperado de la energía cinética ($\eta^2 F_1$) y del valor esperado de la energía potencial electrónica (ηF_2):

$$E_{el} = \frac{e^2\{\eta^2 F_1(\omega) + \eta F_2(\omega)\}}{4\pi\varepsilon_0 a_0} \qquad \omega = \eta R/a_0$$

$$F_1(\omega) = \frac{1 + (1 + \omega - \frac{1}{3}\omega^2)e^{-\omega}}{2\{1 + S(\omega)\}}$$

$$F_2(\omega) = \frac{(1 + \omega)e^{-2\omega} - 1 - \omega - 2\omega(1 + \omega)e^{-\omega}}{\omega\{1 + S(\omega)\}}$$

$$S(\omega) = (1 + \omega + \tfrac{1}{3}\omega^2)e^{-\omega}$$

(b) Comprobar numéricamente si esta solución satisface o no el teorema del virial.

(c) Demostrar que la expresión anterior describe correctamente la integral de solapamiento, S. La integración es más sencilla con las coordenadas elipsoidales (μ, ν, ϕ) definidas a partir de las siguientes relaciones:

$$R\mu = r_A + r_B \qquad r\nu = r_A - r_B \qquad d\tau = \tfrac{1}{8}R^3(\mu^2 - \nu^2)\,d\mu\,d\nu\,d\phi$$

con $1 \leq \mu \leq \infty$, $-1 \leq \nu \leq 1$ y $0 \leq \phi \leq 2\pi$.

2.11 Orbitales moleculares Hückel sencillos

En el contexto de la teoría de Hückel, resolver los siguientes apartados:

(a) Demostrar que para una cadena abierta de N carbonos conjugados, los polinomios característicos del determinante secular, $P_N(x)$, donde $x = (\alpha - \beta)/\beta$, obedecen la relación de recurrencia $P_N = x\,P_{N-1} - P_{N-2}$, con $P_1 = x$ y $P_0 = 1$.

(b) Efectuar una estimación empírica razonable de la integral de resonancia para la serie homóloga consistente en eteno, butadieno, hexatrieno y octatetraeno, sabiendo que las absorciones ultravioletas $\pi^* \leftarrow \pi$ son a 61 500, 46 080, 39 750 y 32 900 cm^{-1}, respectivamente.

(c) Calcular la energía electrónica de deslocalización π, E_{desloc}, del octatetraeno sabiendo que $E_{desloc} = E_\pi - n\,(\alpha + \beta)$, siendo E_π la energía total de enlace π y n el número total de electrones π.

2.12 Termodinámica estadística de equilibrio

Considerar al monóxido de carbono como un gas ideal y aplicar la termodinámica estadística de equilibrio para estudiar sus propiedades, tal como se especifica posteriormente, en el intervalo de temperaturas de 100-1000 K a 1 bar. ν = 2169.8 cm^{-1}, B = 1.931 cm^{-1} y D_0 = 11.09 eV; no considerar la anarmonicidad ni la distorsión centrífuga.

(a) Estudiar la distribución de probabilidad de las moléculas sobre los estados rotacionales y vibracionales disponibles.

(b) Explorar numéricamente las diferencias, si existen, entre la función de partición de rotación molecular calculada con la distribución discreta de energías y la calculada con la distribución continua clásica.

(c) Calcular las contribuciones individuales de los grados de libertad traslacionales, rotacionales y vibracionales a $U_m(T) - U_m(100\text{ K})$, $C_{V,m}(T)$ y $S_m(T) - S_m(100\text{ K})$.

Parte 3 Cambio

24 Moléculas en movimiento

25 Velocidades de las reacciones químicas

26 Cinética de reacciones complejas

27 Dinámica de reacciones moleculares

28 Procesos en superficies sólidas

29 Electroquímica dinámica

Microproyectos

La Parte 3 introduce el estudio de los procesos que generan los cambios. En primer lugar se analiza el movimiento de las moléculas en gases y líquidos, como punto de partida del estudio de las velocidades de reacción. A continuación se establece el significado preciso de velocidad de reacción y se ve cómo se puede expresar la velocidad global y el comportamiento complejo de algunas reacciones en función de etapas elementales y de los procesos moleculares que tienen lugar cuando las moléculas se encuentran. Existen procesos químicos y físicos característicos que tienen lugar sobre superficies, como la catálisis, o sobre un electrodo, que es un tipo especial de superficie. En esta parte veremos cómo describir estos procesos y cómo comprender la velocidad a la que se transfieren los electrones entre un electrodo y especies en disolución.

24 Moléculas en movimiento

Movimiento molecular en gases

24.1 Colisiones con paredes y superficies
24.2 La velocidad de efusión
24.3 Migración bajo gradientes
24.4 Propiedades de transporte de un gas ideal

Movimiento en líquidos

24.5 La estructura de los líquidos
24.6 Movimiento molecular en líquidos
24.7 Conductividad de disoluciones de electrolitos
24.8 Las movilidades de los iones
24.9 Conductividades e interacciones ion-ion

Difusión

24.10 Visión termodinámica
24.11 La ecuación de difusión
24.12 Probabilidades de difusión
24.13 Visión estadística

Ideas clave

Lecturas adicionales

Ejercicios

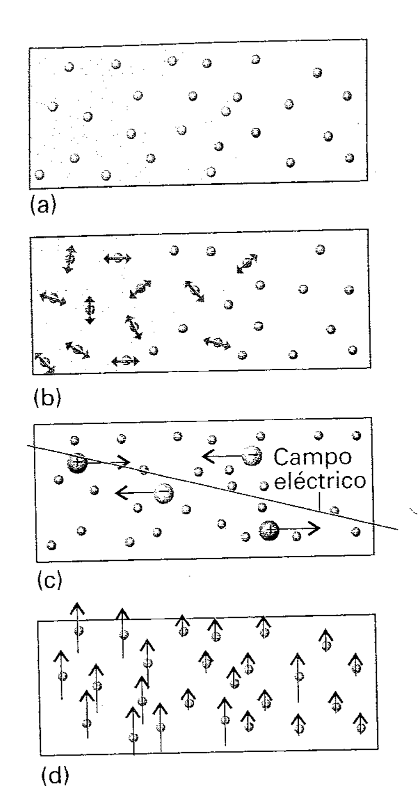
Problemas

Uno de los movimientos más fáciles de describir es el movimiento al azar de las moléculas de un gas ideal. En este capítulo se verá cómo la teoría cinética es útil para justificar las velocidades de migración en los gases, tanto de las moléculas como de la energía, y cómo, además, permite obtener expresiones sencillas para estas velocidades. Puesto que el movimiento molecular es particularmente importante en los líquidos, se estudia brevemente la estructura de esta fase y el movimiento de las moléculas en ella. Otro movimiento sencillo es el movimiento, esencialmente uniforme, de los iones en disolución en presencia de un campo eléctrico. Los movimientos moleculares e iónicos tienen características comunes de manera que, considerándolos desde un punto de vista más general, podemos derivar expresiones que gobiernan la migración de distintas propiedades a través de la materia. Una de las ventajas más interesantes de esta visión general es que permite formular la ecuación de difusión, que nos muestra cómo se expanden a través de distintos medios la materia y la energía. Finalmente, se presenta un modelo sencillo basado en la descomposición del movimiento de las moléculas en una serie de pequeñas etapas, aplicable a todos los tipos de movimiento nuclear, y que permite explicar la mayoría de las propiedades de las moléculas en movimiento, tanto en gases como en fases condensadas.

La aproximación general descrita en este capítulo proporciona el método para discutir el movimiento de toda clase de partículas en toda clase de fluidos. Empezaremos analizando un movimiento sencillo, el de las moléculas de un gas ideal, y posteriormente veremos que presenta un gran número de similitudes con el movimiento molecular en los líquidos.

Movimiento molecular en gases

En la Sección 1.3 se vio que la teoría cinética, basada en un modelo en el que las partículas de un gas se mueven libremente, permite explicar las propiedades de un gas en equilibrio. Aquí aplicaremos la teoría cinética al estudio de gases que no están en equilibrio interno. En particular, nos centraremos en las **propiedades de transporte** de una sustancia, es decir, en su capacidad de transferir materia, energía y otras propiedades de un sitio a otro. Cuatro ejemplos de estas propiedades de transporte son:



24.1 Cuatro tipos de procesos de transporte: (a) difusión, mezcla de unas especies en otras; (b) conducción térmica, cuando moléculas con diferente energía térmica (representada por las flechas) se expanden hacia otras zonas; (c) conducción eléctrica, cuando los iones migran bajo la influencia de un campo eléctrico; (d) viscosidad, cuando moléculas con diferente momento (representado por las flechas) migran.

Difusión, migración de materia bajo un gradiente de concentración.
Conducción térmica, migración de energía bajo un gradiente de temperatura.
Conducción eléctrica, migración de carga eléctrica bajo un gradiente de potencial.
Viscosidad, migración del momento lineal bajo un gradiente de velocidad.

La Figura 24.1 ilustra estos procesos. Además, es conveniente introducir en este contexto la **efusión**, la salida de un gas de un recipiente a través de un pequeño orificio.

Utilizaremos dos expresiones derivadas en el Capítulo 1. La primera es la ecuación correspondiente al recorrido libre medio, λ, de una molécula en un gas:

$$\lambda = \frac{kT}{2^{1/2}\sigma p} \qquad (1)^\circ$$

donde σ es la sección de colisión (Ec. 1.33). El recorrido libre medio en un recipiente de volumen constante es independiente de la temperatura, ya que al ser p proporcional a la temperatura ($p = nRT/V$), su dependencia se anula con la T del numerador. La segunda propiedad es la velocidad media, $\bar{c}$, de moléculas de masa m y masa molar M:

$$\bar{c} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2} \qquad (2)^\circ$$

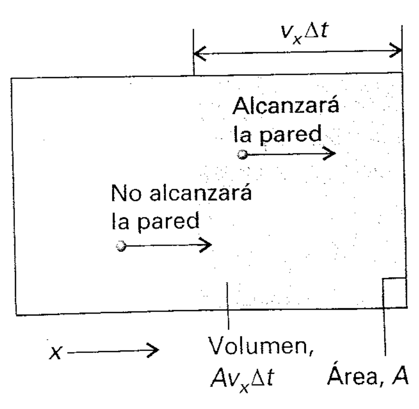
Esta expresión, que se dedujo en el Ejemplo 1.6, indica que la velocidad media es proporcional a $T^{1/2}$ e inversamente proporcional a $M^{1/2}$.

24.1 Colisiones con paredes y superficies

La clave para estudiar el transporte en fase gas es conocer la velocidad a la que las moléculas golpean un área (que puede ser un área imaginaria dentro del gas o parte de una pared real). El **flujo de colisión**, Z_W, es el número de colisiones que se producen sobre el área en un determinado intervalo de tiempo dividido por el área y por la duración del intervalo. La **frecuencia de colision** es el número de choques por segundo y se obtiene multiplicando el flujo por el área. En la *Justificación 24.1* se verá que

$$Z_W = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}} \qquad (3)^\circ$$

Cuando $p = 100$ kPa (1.00 bar) y $T = 300$ K, $Z_W \approx 3 \times 10^{23}$ cm^{-2}s^{-1}.



24.2 Sólo las moléculas comprendidas en la distancia $v_x\Delta t$ con $v_x > 0$ pueden alcanzar la pared en el intervalo Δt.

Justificación 24.1

Consideremos un pared de área A perpendicular al eje de las x (Fig. 24.2). Si una molécula tiene $v_x > 0$ (es decir, se mueve en la dirección positiva del eje de las x) chocará con la pared en el intervalo Δt, siempre que se encuentre a una distancia de la pared $v_x\Delta t$. Por tanto, todas las moléculas comprendidas en el volumen $Av_x\Delta t$, y con componente positiva de la velocidad, chocarán con la pared en el intervalo Δt. El número total de colisiones en este intervalo será el volumen, $Av_x\Delta t$, multiplicado por la densidad numérica de moléculas, $\mathcal{N}$. Sin embargo, para considerar todo el intervalo de velocidades presentes en la muestra, hay que sumar el resultado a todos los valores positivos posibles de v_x, determinados por la función de distribución de velocidades (Ec. 1.25):

$$\text{Número de colisiones} = \mathcal{N}A\Delta t\int_0^\infty v_x f(v_x)\,\mathrm{d}x$$

El flujo de colisión es el número de colisiones dividido por el área A y por Δt, de manera que

$$Z_W = \mathcal{N}\int_0^\infty v_x f(v_x)\,\mathrm{d}x$$

Utilizando la distribución de velocidades de la Ec. 1.25,

$$\int_0^\infty v_x f(v_x)\, dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_0^\infty v_x e^{-mv_x^2/2kT}\, dv_x = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}$$

Por tanto,

$$Z_W = \mathcal{N}\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} = \tfrac{1}{4}\bar{c}\mathcal{N} \qquad (4)°$$

La sustitución $\mathcal{N} = nN_A/V = p/kT$ conduce a la Ec. 3.

24.2 La velocidad de efusión

Las observaciones empíricas esenciales sobre la efusión se hallan resumidas en la **ley de Graham de la efusión**, que establece que la velocidad de efusión es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa molar. La base de este resultado está en que, como se ha mencionado anteriormente, la velocidad media de las moléculas es inversamente proporcional a $M^{1/2}$, de manera que la velocidad con la que chocan contra la superficie del orificio es también inversamente proporcional a $M^{1/2}$. Sin embargo, se puede obtener una expresión más detallada de la velocidad de efusión utilizando la expresión de la velocidad de colisión y así usar los datos de efusión de forma más eficaz.

Cuando un gas a una presión p y a una temperatura T está separado del vacío por un orificio muy pequeño, la velocidad de escape de sus moléculas es igual a la velocidad con la que éstas golpean el área del orificio (dada por la Ec. 3). Por tanto, para un orificio de área A_0:

$$\text{Velocidad de efusión} = Z_W A_0 = \frac{pA_0}{(2\pi mkT)^{1/2}} = \frac{pA_0 N_A}{(2\pi MRT)^{1/2}} \qquad (5)°$$

(en el último paso se ha utilizado $R = N_A k$ y $M = mN_A$). Esta velocidad es inversamente proporcional a $M^{1/2}$, de acuerdo con la ley de Graham.

Ejemplo 24.1 Deducción de la dependencia temporal de la presión en el interior de un horno de efusión

Derivar una expresión que muestre cómo varia con el tiempo la presión de un gas en el interior de un horno de efusión (una cámara caliente con un pequeño orificio en una pared), si en el horno no se reemplaza el gas que escapa.

Método La velocidad de efusión es proporcional a la presión del gas en el recipiente de manera que, si el gas va saliendo, la presión y la velocidad de efusión disminuyen. Para deducir la expresión explícita, encontrar la ecuación diferencial que relaciona dp/dt con p e integrarla. La velocidad de efusión, dada por la Ec. 5, es el número de moléculas que abandonan el recipiente en un intervalo dado dividido por la duración del intervalo. La primera etapa consiste en relacionar la velocidad de cambio de la presión con la velocidad de cambio del número de moléculas, utilizando la ecuación para un gas ideal en la forma $pV = NkT$.

Respuesta La velocidad de variación de la presión de un gas en un recipiente, a presión y temperatura constantes, está relacionada con la velocidad de variación del número de moléculas presentes mediante:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{kT}{V}\frac{dN}{dt}$$

La velocidad de variación del número de moléculas es igual a la frecuencia de colisión con el orificio que, a su vez, es igual al flujo de colisión por el área del orificio:

$$\frac{dN}{dt} = -Z_W A_0 = -\frac{pA_0}{(2\pi mkT)^{1/2}}$$

La sustitución de esta expresión en la anterior conduce a

$$\frac{dp}{dt} = -\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \frac{pA_0}{V}$$

Esta expresión se integra dando

$$p = p_0 e^{-t/\tau} \qquad \tau = \left(\frac{2\pi m}{kT}\right)^{1/2} \frac{V}{A_0}$$

Comentario La presión cae a cero exponencialmente; la disminución es más rápida cuanto más alta es la temperatura, mayor es el orificio y menor es la masa de las moléculas.

Autoevaluación 24.1 Demostrar que $t_{1/2}$, el tiempo necesario para que la presión disminuya a la mitad de su valor inicial, es independiente de la presión inicial.

[$t_{1/2} = \tau \ln 2$]

La Ec. 5 es la base del **método de Knudsen** para la determinación de presiones de vapor de líquidos y sólidos, aplicable particularmente para sustancias con presiones de vapor muy bajas. Así, si la presión de vapor de una muestra es p, y se encierra en una cavidad con un pequeño orificio, la velocidad de pérdida de masa del recipiente es proporcional a p.

Ejemplo 24.2 Cálculo de la presión de vapor a partir de pérdidas de masa

Se introduce cesio (p.f. 29°C, p.e. 686°C) en un recipiente y se calienta a 500°C. Cuando se abre durante 100 s un orificio de diámetro 0.50 mm, se mide una pérdida de masa de 385 mg. Calcular la presión de vapor del cesio líquido a 500°C.

Método A pesar de la efusión de los átomos, la presión de vapor es constante en el recipiente ya que el líquido metálico caliente reemplaza al vapor. Por tanto, la velocidad de efusión es constante y viene dada por la Ec. 5. Para expresar la velocidad en función de la masa, se multiplica el número de átomos que escapan por la masa de cada átomo.

Respuesta La masa perdida Δm en un intervalo Δt está relacionada con el flujo de colisión por

$$\Delta m = Z_W A_0 m \Delta t$$

donde A_0 es el área del orificio y m es la masa de un átomo. Se demuestra que

$$Z_W = \frac{\Delta m}{A_0 m \Delta t}$$

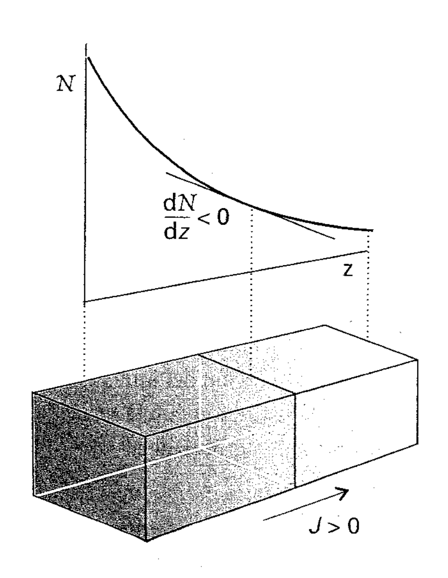
Dado que Z_W está relacionado con la presión por la Ec. 3, se puede escribir

$$p = \left(\frac{2\pi RT}{M}\right)^{1/2} \frac{\Delta m}{A_0 \Delta t}$$

Sabiendo que M = 132.9 g mol^{-1}, la sustitución de los datos conduce a p = 11 kPa (usando 1 Pa = 1 N m^{-2} = 1 J m^{-1}) u 83 Torr.

Autoevaluación 24.2 ¿Cuánto tardará 1.0 g de átomos de Cs en efundir del horno bajo las mismas condiciones?

[260 s]



24.3 Flujo de partículas bajo un gradiente de concentración. La ley de Fick establece que el flujo de materia (número de partículas por unidad de área y de tiempo) es proporcional al gradiente de densidad en ese punto.

24.3 Migración bajo gradientes

La velocidad de migración de una magnitud se mide mediante su **flujo**, J, que se define como la cantidad de dicha magnitud que atraviesa una superficie en un determinado intervalo de tiempo, dividida por el área y por la duración del intervalo. Si es la materia la que fluye (como en la difusión) se habla de un *flujo de materia* de tantas moléculas por centímetro cuadrado y por segundo; si la magnitud es la energía (como en la conductividad térmica), se habla de un *flujo de energía* que se expresa en joules por centímetro cuadrado y por segundo, y así sucesivamente.

Las observaciones experimentales sobre propiedades de transporte muestran que el flujo de una magnitud es normalmente proporcional a la primera derivada de otra propiedad relacionada. Por ejemplo, el flujo de materia que difunde paralelo al eje de las z en un recipiente es proporcional a la primera derivada de la concentración:

$$J\,(\text{materia}) \propto \frac{d\mathcal{N}}{dz} \qquad (6)$$

donde $\mathcal{N}$ es la densidad numérica de partículas, con unidades de número por metro cúbico (m^{-3}). Las unidades SI de J son de número por metro cuadrado y por segundo ($m^{-2}\ s^{-1}$). La proporcionalidad entre el flujo de materia y el gradiente de concentración se conoce como la **primera ley de Fick de la difusión**: la ley implica que si la concentración varía bruscamente con la posición, la difusión será rápida mientras que si la concentración es uniforme ($d\mathcal{N}/dz = 0$), no hay flujo neto. Paralelamente, la velocidad de la conducción térmica (el flujo de energía asociado al movimiento térmico) es proporcional al gradiente de temperatura:

$$J\,(\text{energía}) \propto \frac{dT}{dz} \qquad (7)$$

Las unidades SI de este flujo son de joules por metro cuadrado y por segundo ($J\ m^{-2}\ s^{-1}$).

Un valor positivo de J significa un flujo en la dirección z positiva; un valor negativo de J significa un flujo en la dirección z negativa. Dado que la materia fluye bajo un gradiente de concentración, desde altas a bajas concentraciones, J es positivo si $d\mathcal{N}/dz$ es negativo (Fig. 24.3). Por tanto, el coeficiente de proporcionalidad en la Ec. 7 debe ser negativo, y se define como $-D$:

$$J\,(\text{materia}) = -D\,\frac{d\mathcal{N}}{dz} \qquad (8)$$

A la constante D se la denomina **coeficiente de difusión**; sus unidades SI son metro cuadrado por segundo ($m^2\ s^{-1}$). La energía fluye bajo un gradiente de temperatura, y el mismo razonamiento conduce a

$$J\,(\text{energía}) = -\kappa\,\frac{dT}{dz} \qquad (9)$$

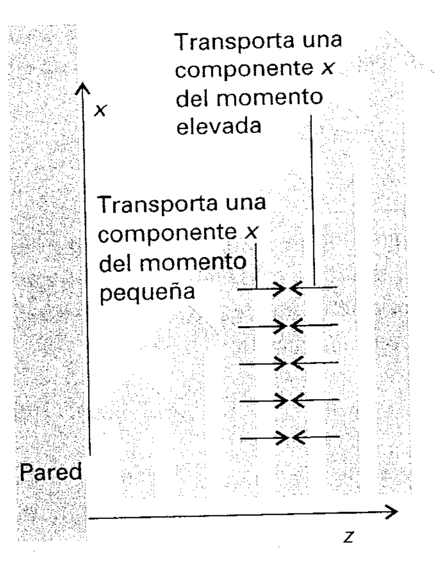
donde κ es el **coeficiente de conductividad térmica**. Las unidades SI de κ son joules por kelvin, por metro y por segundo ($J\ K^{-1}\ m^{-1}\ s^{-1}$). En la Tabla 24.1 se recogen algunos valores experimentales.

Tabla 24.1* Propiedades de transporte de gases a 1 atm

	$\kappa/(J\ K^{-1}\ m^{-1}\ s^{-1})$	$\eta/\mu P$	
	273 K	273 K	293 K
Ar	0.0163	210	223
CO_2	0.0145	136	147
He	0.1442	187	196
N_2	0.0240	166	176

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos* al final del volumen.

Para hallar la conexión entre el flujo de momento y la viscosidad, debemos considerar un fluido en **flujo newtoniano**, que podemos imaginar como una serie de láminas que se mueven una detrás de otra (Fig. 24.4). La lámina más cercana a la pared del recipiente es estacionaria mientras que la velocidad de las láminas sucesivas varía linealmente con la distancia a la pared, z. Las moléculas se mueven constantemente entre las láminas y llevan consigo la componente x del momento lineal que poseían en su lámina original. Una capa se ve frenada por las moléculas de otra capa que se mueve más lentamente, al tener un menor momento en la dirección x, y se acelera con las moléculas que llegan de otra que se mueve más rápidamente. El efecto de frenado neto se asimila a la viscosidad del fluido.



24.4 La viscosidad de un gas es debida al transporte del momento lineal. En esta ilustración el fluido experimenta un flujo laminar y las partículas transportan su momento inicial cuando entran en una nueva capa. Si llegan con una componente x elevada, aceleran la capa; si la componente x es baja, la retardan.

Dado que este efecto de frenado depende de la transferencia de la componente x del momento lineal a la lámina de interés, la viscosidad depende del flujo de esta componente x en la dirección z. El flujo de la componente x del momento es proporcional a dv_x/dt ya que no hay flujo cuando todas las capas se mueven a la misma velocidad. Por tanto, se puede escribir

$$J\,(\text{componente } x \text{ del momento}) = -\eta\,\frac{dv_x}{dz} \qquad (10)$$

La constante de proporcionalidad, η, es el **coeficiente de viscosidad** (o simplemente, viscosidad). Sus unidades SI son el kilogramo por metro y por segundo (kg m^{-1} s^{-1}). Las viscosidades se miden frecuentemente en poises (P), siendo 1P = 10^{-1} kg m^{-1} s^{-1}. La Tabla 24.1 recoge algunos valores experimentales.

24.4 Propiedades de transporte de un gas ideal

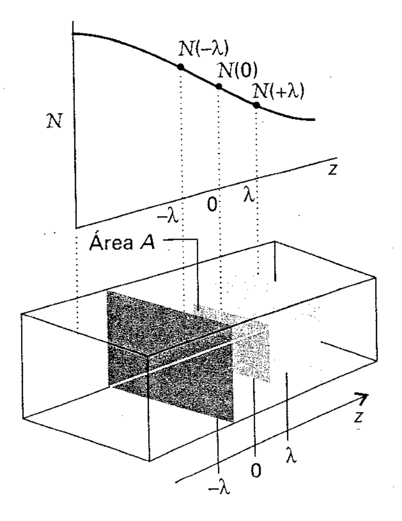
Vamos a analizar a continuación cómo se puede utilizar la teoría cinética para justificar la ley de Fick y deducir los valores de los coeficientes de transporte de un gas ideal. Las expresiones obtenidas muestran la variación de las propiedades de transporte con las condiciones.

(a) Difusión

Como se verá en la *Justificación 24.2* y en la Tabla 24.2, la teoría cinética para un gas ideal conduce a

$$D = \tfrac{1}{3}\lambda\bar{c} \qquad (11)^{\circ}$$

El recorrido libre medio, λ, disminuye cuando aumenta la presión (Sección 1.3c), de manera que D disminuye con un incremento de presión y, por tanto, las moléculas del gas difunden más lentamente. La velocidad media, $\bar{c}$, aumenta con la temperatura (Sección 1.3a), por lo que D también aumenta con la temperatura. El resultado final es que las moléculas en una muestra caliente difunden más rápidamente que en una muestra fría (para un gradiente de concentración dado). Dado que el recorrido libre medio aumenta cuando disminuye la sección de colisión, el coeficiente de difusión es mayor para partículas pequeñas que para moléculas grandes.



24.5 El cálculo de la velocidad neta de difusión de un gas considera el flujo de moléculas a través de un plano de área A como resultado de las llegadas desde una distancia λ en cada dirección, siendo λ el recorrido libre medio.

Justificación 24.2

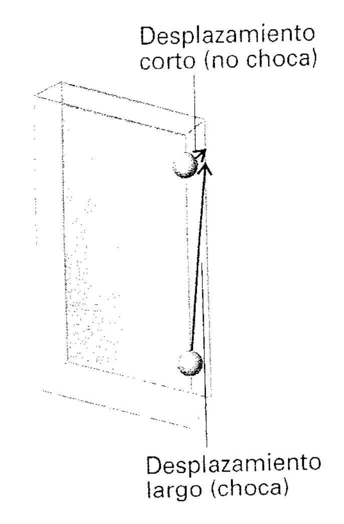
Analicemos el esquema de la Figura 24.5. Por término medio, las partículas que atraviesan el área A situada en $z = 0$ han recorrido desde su última colisión una distancia igual a su recorrido libre medio, λ. La densidad numérica en el punto de partida será, por tanto, $\mathcal{N}(z)$, para $z = -\lambda$. Esta densidad numérica es, aproximadamente[1]

$$\mathcal{N}(-\lambda) = \mathcal{N}(0) - \lambda\left(\frac{d\mathcal{N}}{dz}\right)_0 \qquad (12)$$

donde el subíndice 0 indica que la pendiente debe ser medida en $z = 0$. El número medio de impactos en la superficie imaginaria de área A_0 durante el intervalo Δt es $Z_W A_0 \Delta t$, con $Z_W = \tfrac{1}{4}\mathcal{N}\bar{c}$ (Ec. 4). Por tanto, el flujo desde la izquierda hacia la derecha, J (I $\rightarrow$ D), originado por el suministro de partículas desde la izquierda, es

$$J(\mathrm{I} \rightarrow \mathrm{D}) = \frac{\tfrac{1}{4}A_0\mathcal{N}(-\lambda)\bar{c}\,\Delta t}{A_0\Delta t} = \tfrac{1}{4}\mathcal{N}(-\lambda)\bar{c} \qquad (13a)$$

1 Esta relación y otras que siguen están basadas en una expansión de Taylor de una función, $f(x) = f(0) + (df/dx)_0 x + \cdots$, truncada después del segundo término.



Una consideración ignorada en un tratamiento simple es que algunas partículas pueden realizar un largo desplazamiento para alcanzar el plano, aunque estén a una distancia perpendicular corta de éste, lo que incrementa la probabilidad de colisionar durante su recorrido.

Propiedades de transporte de gases ideales

Propiedad	Magnitud transportada	Teoría cinética sencilla	Unidades
Difusión	Materia	$D = \frac{1}{3}\lambda\bar{c}$	$m^2\ s^{-1}$
Conductividad térmica	Energía	$\kappa = \frac{1}{3}\lambda\bar{c}C_{V,m}[A]$ $= \dfrac{\bar{c}C_{V,m}}{(3\sqrt{2})\sigma N_A}$	$J\ K^{-1}\ m^{-1}\ s^{-1}$
Viscosidad	Momento	$\eta = \frac{1}{3}\lambda\bar{c}m\mathcal{N}$ $= \dfrac{m\bar{c}}{(3\sqrt{2})\sigma}$	$kg\ m^{-1}\ s^{-1}$

Existe también un flujo desde la derecha hacia la izquierda originado por las partículas que se desplazan desde $z = +\lambda$, donde la densidad numérica es $\mathcal{N}(\lambda)$. Por tanto,

$$J(\mathrm{I} \leftarrow \mathrm{D}) = -\tfrac{1}{4}\mathcal{N}(\lambda)\bar{c} \qquad (13b)$$

La densidad numérica media en $z = +\lambda$ es, aproximadamente

$$\mathcal{N}(\lambda) = \mathcal{N}(0) + \lambda\left(\frac{d\mathcal{N}}{dz}\right)_0 \qquad (14)$$

El flujo neto es:

$$\begin{aligned} J_z &= J(\mathrm{I} \rightarrow \mathrm{D}) + J(\mathrm{I} \leftarrow \mathrm{D}) \\ &= \tfrac{1}{4}\bar{c}\left\{\left[\mathcal{N}(0) - \lambda\left(\frac{d\mathcal{N}}{dz}\right)_0\right] - \left[\mathcal{N}(0) + \lambda\left(\frac{d\mathcal{N}}{dz}\right)_0\right]\right\} \\ &= -\tfrac{1}{2}\bar{c}\lambda\left(\frac{d\mathcal{N}}{dz}\right)_0 \end{aligned} \qquad (15)$$

Esta ecuación muestra que el flujo es proporcional a la primera derivada de la concentración, de acuerdo con la ley de Fick.

En este momento, comparando las Ecs. 8 y 15, se puede deducir una expresión para el coeficiente de difusión que resulta $D = \frac{1}{2}\bar{c}\lambda$. Sin embargo, debe recordarse que al ser el cálculo algo aproximado, la relación sólo da un orden de magnitud de D. La Figura 24.6 nos permite ver que, aunque una molécula haya empezado su movimiento muy cerca de la superficie, podría realizar un largo desplazamiento antes de llegar a ella, posibilidad que no se ha tenido en cuenta hasta el momento. Dado que el recorrido es largo, es posible que la partícula colisione antes de llegar a la superficie, por lo que se tendrá que restar del cálculo junto al resto de partículas que han colisionado. La consideración de este efecto es muy engorrosa, pero el resultado final es la aparición de un factor $\frac{2}{3}$, que representa el menor flujo producido. Esta modificación conduce a la Ec. 11.

(b) Conductividad térmica

De acuerdo con la teoría cinética de los gases y tal como se verá en la *Justificación 24.3*, el coeficiente de conductividad térmica de un gas ideal A a una concentración molar [A] viene dado por

$$\kappa = \tfrac{1}{3}\lambda\bar{c}C_{V,m}[A] \qquad (16)^{\circ}$$

donde $C_{V,m}$ es la capacidad calorífica molar a volumen constante.

Justificación 24.3

De acuerdo con el principio de equipartición de la energía (Sección 20.3 e *Introducción*) cada molécula transporta una energía media $\varepsilon = \nu kT$, siendo ν un número cercano a 1 que para una partícula monoatómica vale $\frac{3}{2}$. Cuando una molécula pasa a través de una superficie imaginaria transporta esta energía media. En promedio, las moléculas recorren una distancia λ desde la última colisión. Consideremos que las de la izquierda provienen de la zona caliente y las de la derecha de la zona fría. Los dos flujos de energía opuestos serán

$$J(\text{I} \rightarrow \text{D}) = \tfrac{1}{4}\bar{c}\mathcal{N}\varepsilon(-\lambda) \quad \varepsilon(-\lambda) = \nu k\left\{T - \lambda\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}\right)_0\right\}$$
$$J(\text{I} \leftarrow \text{D}) = -\tfrac{1}{4}\bar{c}\mathcal{N}\varepsilon(\lambda) \quad \varepsilon(\lambda) = \nu k\left\{T + \lambda\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}\right)_0\right\} \tag{17}$$

y el flujo neto

$$J_z = J(\text{I} \rightarrow \text{D}) + J(\text{I} \leftarrow \text{D}) = -\tfrac{1}{2}\nu k\lambda\bar{c}\mathcal{N}\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}\right)_0 \tag{18}$$

Como antes, después de multiplicar por el factor $\frac{2}{3}$, se obtiene

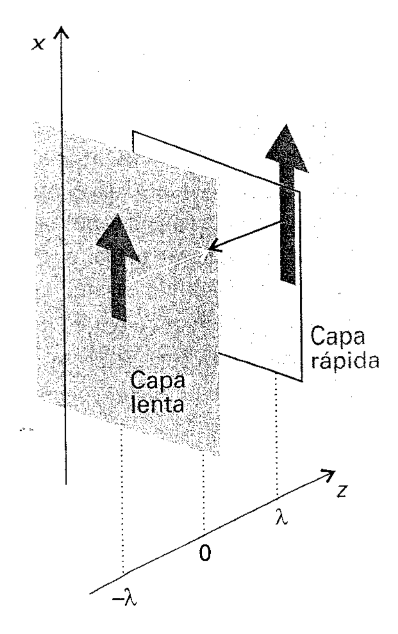
$$J_z = -\tfrac{1}{3}\nu k\lambda\bar{c}\mathcal{N}\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}\right)_0 \tag{19}$$

El flujo de energía es proporcional al gradiente de temperatura, tal como se quería demostrar. La comparación de esta expresión con la Ec. 9 conduce a

$$\kappa = \tfrac{1}{3}\nu k\lambda\bar{c}\mathcal{N} \tag{20}$$

Se obtiene la Ec. 16 para un gas ideal, sabiendo que $C_{V,\mathrm{m}} = \nu kN_A$. Para esta último paso se debe utilizar $\mathcal{N} = N/V = nN_A/V = N_A[\text{A}]$, siendo [A] la concentración molar de A.

Dado que λ es inversamente proporcional a la presión y por tanto, inversamente proporcional a la concentración molar del gas, de la Ec. 16 se deduce que la conductividad térmica es independiente de la presión. La razón física de esta independencia cabe buscarla en la compensación de dos factores: aunque se puede esperar que la conductividad térmica sea elevada cuando haya muchas partículas capaces de transportar energía, la presencia de tantas moléculas limitará su recorrido libre medio y no podrán transportar la energía a través de grandes distancias. La expericiencia demuestra que la conductividad térmica es independiente de la presión, excepto a muy bajas presiones, cuando $\kappa \propto p$. En estas condiciones λ es mayor que las dimensiones del recipiente, de forma que la distancia a la que una partícula transporta la energía está determinada por el tamaño del recipiente y no por el resto de partículas presentes. El flujo sigue siendo proporcional al número de portadores de energía, pero la longitud del recorrido no depende de λ, de manera que $\kappa \propto$ [A], lo que implica que $\kappa \propto p$.



24.7 En el cálculo de la viscosidad de un gas se examina la componente neta del momento *x* que llega a un plano desde capas más rápidas y más lentas situadas en promedio a un recorrido libre medio.

(c) La viscosidad de un gas ideal

Se ha visto que la viscosidad está relacionada con el flujo del momento. Como se verá en la *Justificación 24.4*, la expresión obtenida a partir de la teoría cinética de los gases es

$$\eta = \tfrac{1}{3}M\lambda\bar{c}[\text{A}] \tag{21}°$$

siendo [A] la concentración molar del gas A y M su masa molar.

Justificación 24.4

Las moléculas que se mueven desde la derecha en la Fig. 24.7 (desde una capa rápida a otra más lenta) transportan un momento $mv_x(\lambda)$ a la nueva capa situada en $z = 0$; las que se mueven desde la izquierda transportan un momento $mv_x(-\lambda)$. Si se considera que la densidad es uniforme, el flujo de colisión es $\frac{1}{4}\mathcal{N}\bar{c}$. Las que llegan de la derecha, en valor medio transportan un momento

$$mv_x(\lambda) = mv_x(0) + m\lambda\left(\frac{\mathrm{d}v_x}{\mathrm{d}z}\right)_0$$

y las que llegan desde la izquierda

$$mv_x(-\lambda) = mv_x(0) - m\lambda\left(\frac{\mathrm{d}v_x}{\mathrm{d}z}\right)_0$$

Por tanto, el flujo neto de momento x en la dirección z es

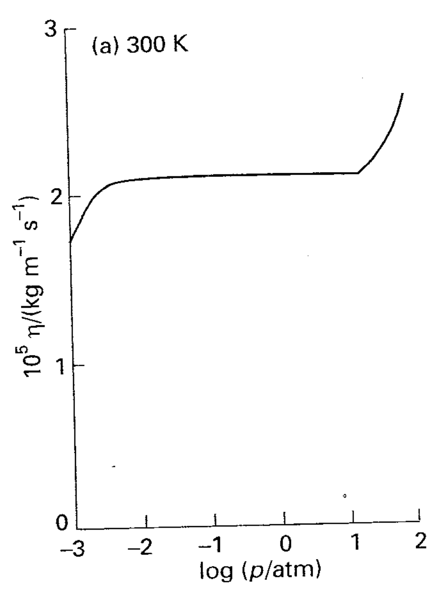
$$J = \tfrac{1}{4}\mathcal{N}\bar{c}\left\{\left[mv_x(0) - m\lambda\left(\frac{\mathrm{d}v_x}{\mathrm{d}z}\right)_0\right] - \left[mv_x(0) - m\lambda\left(\frac{\mathrm{d}v_x}{\mathrm{d}z}\right)_0\right]\right\}$$

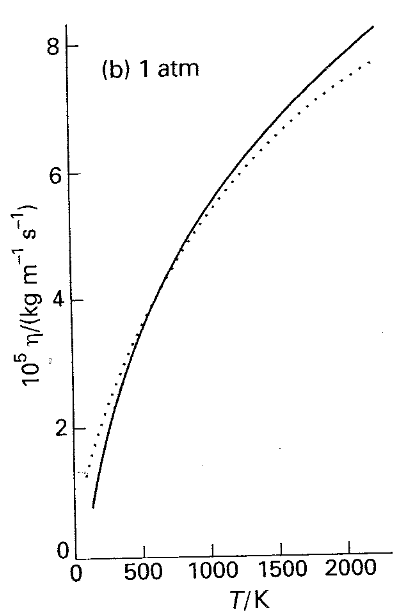
$$= -\tfrac{1}{2}\mathcal{N}m\lambda\bar{c}\left(\frac{\mathrm{d}v_x}{\mathrm{d}z}\right)_0$$

El flujo es proporcional al gradiente de velocidad, como se quería demostrar. Comparando esta expresión con la Ec. 10 y multiplicando por el factor $\frac{2}{3}$ se deduce

$$\eta = \tfrac{1}{3}\mathcal{N}m\lambda\bar{c} \tag{22}$$

que fácilmente se convierte en la Ec. 21.





24.8 Resultados experimentales de (a) la dependencia de la viscosidad con la presión para el argón y (b) la dependencia con la temperatura. En esta última, la línea punteada es el valor calculado. El ajuste entre las curvas calculada y observada permite calcular secciones de colisión.

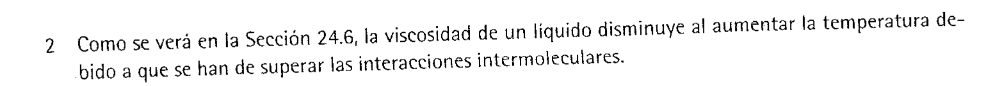
La viscosidad es independiente de la presión: $\lambda \propto p$ y $[\mathrm{A}] \propto p$, lo que implica que $\eta \propto \bar{c}$, independientemente de p. El razonamiento físico es el mismo que el realizado para la conductividad térmica: más moléculas son capaces de transportar momento, pero no lo pueden llevar tan lejos porque disminuye su recorrido libre medio. La dependencia $\bar{c} \propto T^{1/2}$ introduce un resultado inesperado: el coeficiente de viscosidad es proporcional a $T^{1/2}$, indicando que la viscosidad de un gas aumenta con la temperatura. Esta conclusión se puede explicar recordando que a altas temperaturas las moléculas se mueven más rápidamente y el flujo de momento aumenta.[2]

Las viscosidades de los gases se miden esencialmente mediante dos técnicas. Mediante la primera técnica se mide la velocidad de amortiguación de las oscilaciones de torsión de un disco suspendido en el gas. La vida media del decaimiento de la oscilación depende de la viscosidad y del diseño del aparato, que necesita una calibración previa. La segunda técnica está basada en la **ecuación de Poiseuille** para la velocidad de flujo de un fluido a través de un tubo de radio r:

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = \frac{(p_1^2 - p_2^2)\pi r^4}{16l\eta p_0} \tag{23}$$

donde V es el volumen que fluye, p_1 y p_2 son las presiones en cada extremo del tubo de longitud l y p_0 es la presión a la que se mide el volumen.

Las medidas experimentales confirman que las viscosidades de los gases son independientes de la presión en un amplio intervalo de presiones. Por ejemplo, la Fig. 24.8 muestra los resultados para el argón desde 10^{-3} atm hasta 10^2 atm y se puede ver que η es constante desde 0.01 hasta 20 atm. Las medidas también confirman (de una forma más aproximada) la dependencia con $T^{1/2}$. La línea punteada de la figura muestra los valores calculados con $\sigma = 22 \times 10^{-20}\ \mathrm{m}^2$, que implicaría un diámetro de colisión de 260 pm, valor que con-


2 Como se verá en la Sección 24.6, la viscosidad de un líquido disminuye al aumentar la temperatura debido a que se han de superar las interacciones intermoleculares.

trasta con el diámetro de van der Waals de 335 pm obtenido a partir de la densidad del sólido. La concordancia no es excesivamente mala considerando la simplicidad del modelo, especialmente al haber despreciado las fuerzas intermoleculares.

Ejemplo 24.3 Utilización de la ecuación de Poiseuille para medir viscosidades

En un experimento de flujo de Poiseuille para medir la viscosidad del aire a 298 K, se permite que la muestra fluya a través de un tubo de 100 cm de longitud y de 1.00 mm de diámetro interno. El extremo de alta presión está a 765 Torr y el de baja a 760 Torr. El volumen se mide a esta última presión. Si en 100 s, pasan 90.2 cm^3 de aire a través del tubo, ¿cuál es la viscosidad del aire a 298 K?

Método Se pueden introducir los datos en la ecuación de Poiseuille, Ec. 23, reorganizada como

$$\eta = \frac{(p_1^2 - p_2^2)\pi r^4}{16 l p_0 (\mathrm{d}V/\mathrm{d}t)}$$

Para usar esta expresión, convertir las presiones a pascales sabiendo que 1 Torr = 133.3 Pa.

Respuesta La velocidad de flujo es

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = \frac{9.02 \times 10^{-5}\ \mathrm{m}^3}{100\ \mathrm{s}} = 9.02 \times 10^{-7}\ \mathrm{m}^3\ \mathrm{s}^{-1}$$

Por tanto, dado que

$$p_1^2 - p_2^2 = 1.355 \times 10^8\ \mathrm{Pa}^2$$

y

$$\frac{\pi r^4}{16 l p_0} = 1.94 \times 10^{-18}\ \mathrm{N}^{-1}\ \mathrm{m}^5$$

se obtiene que $\eta = 2.91 \times 10^{-4}$ kg m^{-1} s^{-1}.

Comentario La expresión obtenida a partir de la teoría cinética da un valor de $\eta = 1.4 \times 10^{-5}$ kg m^{-1} s^{-1}, de manera que la concordancia es bastante buena. Las viscosidades se expresan normalmente en centipoises (cP) o (para gases) en micropoises (μP), siendo la conversión 1 cP = 10^{-3} kg m^{-1} s^{-1}; la viscosidad del aire a 20°C es de alrededor de 180 μP.

Autoevaluación 24.3 ¿Qué volumen se recogería si se doblara el gradiente de presión, manteniendo las otras condiciones constantes?

[180 cm^3]

Movimiento en líquidos

Como etapa previa del complejo estudio del movimiento en líquidos, vamos a describir sucintamente lo que se entiende por estructura de un líquido sencillo. Posteriormente, analizaremos el movimiento particularmente sencillo de una partícula cargada (un ion) a través de un líquido y comprobaremos que la información que proporciona este movimiento se puede utilizar también para deducir el comportamiento de especies no cargadas.

24.5 La estructura de los líquidos

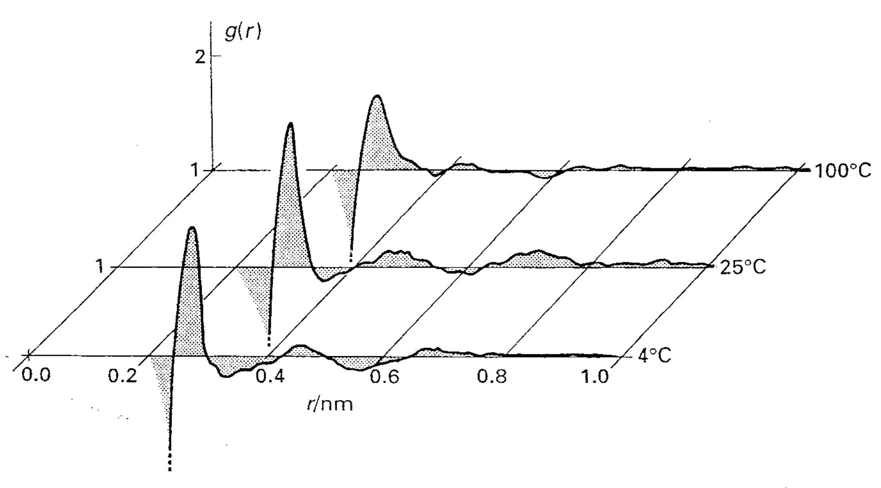
El punto de partida del estudio de los sólidos es la ordenada estructura de un cristal ideal, mientras que para un gas es la distribución de moléculas completamente desordenada de un gas ideal. Los líquidos se encuentran entre estos dos extremos.

(a) La función de distribución radial

La posición relativa media de las partículas de un líquido se expresa en términos de la **función de distribución radial**, $g(r)$. Esta función está definida de tal manera que $g(r)r^2dr$ es la probabilidad de que una molécula se encuentre en el elemento dr a una distancia r de otra molécula. En un cristal ideal, $g(r)$ es una función periódica con un conjunto de máximos bien definidos que representan la certeza (en ausencia de defectos y de movimiento térmico) de que las moléculas (o iones) se encuentren en posiciones bien definidas. Esta regularidad se mantiene hasta los bordes del cristal y se dice que los cristales tienen una **ordenación de largo alcance**. Cuando se funde el cristal se pierde la ordenación de largo alcance y en cualquier dirección, a largas distancias de una molécula determinada, existe la misma probabilidad de encontrar una segunda molécula. Sin embargo, cerca de la primera molécula sus vecinas más cercanas pueden aún conservar sus posiciones relativas originales e incluso, si son desplazadas por nuevas moléculas, éstas pueden adoptar las posiciones vacantes. Así, aún es posible definir una esfera diferenciada a una distancia r_1 formada por las moléculas vecinas más próximas y quizás una segunda esfera de moléculas vecinas a una distancia r_2. Debido a la existencia de esta **ordenación de corto alcance** cabe esperar que la función de distribución radial oscile a distancias cortas, con un máximo en r_1, otro más pequeño en r_2 y quizás alguna estructura posterior.

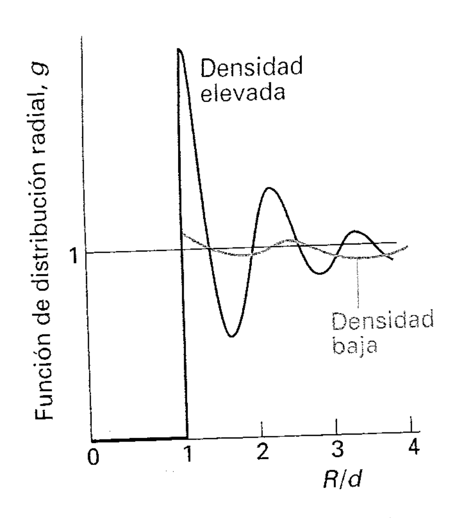
La función de distribución radial se puede determinar experimentalmente mediante difracción de rayos X. La función $g(r)$ se puede deducir a partir de los anillos de difracción característicos de las muestras líquidas de una forma muy similar a como se obtiene la estructura cristalina a partir del difractograma de un cristal. Las capas de estructura local que se muestran en el ejemplo de la Figura 24.9 (para el agua) son inequívocas. Un análisis más detenido muestra que cada molécula de H_2O está rodeada por otras moléculas situadas en los vértices de un tetraedro, con una disposición parecida a la del hielo (Fig. 21.33). La forma de $g(r)$ a 100°C muestra que las fuerzas intermoleculares (en este caso, principalmente enlaces por puente de hidrógeno) son suficientemente fuertes como para afectar a la estructura local justo hasta el punto de ebullición. Los espectros Raman y los cálculos de dinámica molecular indican que cada molécula de agua líquida participa en tres o cuatro enlaces y los espectros infrarrojos muestran que alrededor del 90 % de los enlaces de hidrógeno están intactos en el punto de fusión de hielo, cayendo el porcentaje al 20 % en el punto de ebullición.

A pesar de su estructura única por puentes de hidrógeno, el agua tiene una viscosidad sólo moderada (mucho inferior que la del glicerol, por ejemplo). Por todo ello, el agua es una piedra de toque y un test básico muy riguroso para cualquier teoría sobre el estado líquido. El



24.9 Función de distribución radial de los átomos de oxígeno en agua líquida a tres temperaturas. Obsérvese la expansión al incrementar la temperatura. [A.H. Narten, M.D. Danford y H.A. Levy, *Discuss. Faraday Soc.* 43, 97 (1967).]

agua es un líquido sencillo cuando se examinan sus características dinámicas y el reto es conciliar su extensa estructura por enlaces de hidrógeno con su simplicidad dinámica.



24.10 Función de distribución radial simulada para un líquido utilizando la aproximación de esferas rígidas.

(b) El cálculo de $g(r)$

Dado que la función de distribución radial se puede calcular haciendo suposiciones acerca de las fuerzas intermoleculares, será útil para verificar las teorías sobre la estructura de los líquidos. Desgraciadamente, incluso un líquido de esferas rígidas sin interacciones atractivas (una caja de bolas) conduce a una función que oscila en las proximidades del origen (Fig. 24.10). Esto significa que uno de los factores que influyen, y a veces incluso dominan, en la estructura de los líquidos es el simple problema geométrico de acoplar conjuntamente muchas esferas razonablemente duras. Además, la función de distribución radial de un líquido de esferas duras muestra, a una temperatura determinada, unas oscilaciones más pronunciadas que cualquier otro tipo de líquido. La parte atractiva del potencial modifica esta estructura básica, aunque algunas veces lo hace sólo muy débilmente. Una de las razones por la que es difícil describir teóricamente un líquido es la importancia similar de ambas componentes, atractiva y repulsiva, del potencial.

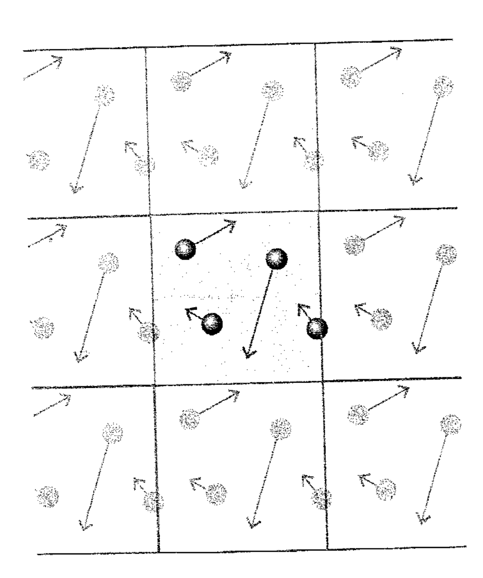
La expresión formal de la función de distribución radial de las moléculas 1 y 2 de un fluido que contiene N partículas es la temible ecuación

$$g(r_{12}) = \frac{\int\int\cdots\int e^{-\beta V_N} dr_3 dr_4 \cdots dr_N}{N^2 \int\int\cdots\int e^{-\beta V_N} dr_1 dr_2 \cdots dr_N} \qquad (24)$$

donde $\beta = 1/kT$ y V_N es la energía potencial de las N partículas. Existen diferentes maneras de introducir el potencial intermolecular para calcular $g(r)$. Los métodos numéricos consideran una caja de alrededor de 10^3 partículas (el número aumenta a medida que los ordenadores son más potentes) y el resto del líquido se simula rodeando la caja con réplicas del original (Fig. 24.11). Así, cada vez que una partícula abandona la caja por una de sus caras, su imagen entra a través de la cara opuesta. Cuando se calculan las interacciones de una molécula en una caja, se hace considerando todas las interacciones con las moléculas de la caja y con todas las réplicas periódicas de estas moléculas en las otras cajas.

Una vez conocida $g(r)$, se puede usar la función para calcular las propiedades termodinámicas de los líquidos. Por ejemplo, la contribución a la energía interna del potencial intermolecular aditivo entre pares viene dada por la integral

$$U = \frac{2\pi N^2}{V}\int_0^\infty g V_2 r^2\, dr \qquad (25)$$



24.11 En una simulación dinámica bidimensional que utiliza condiciones de contorno periódicas, cuando una partícula abandona la celda su imagen especular entra por la cara opuesta.

Así pues, U es esencialmente la energía potencial media entre dos partículas ponderada por $g(r)r^2dr$, que es la probabilidad de que el par de partículas estén separadas una distancia entre r y $r + dr$. De la misma manera, la contribución a la presión de estas interacciones entre pares es

$$\frac{pV}{nRT} = 1 - \frac{2\pi N}{kTV}\int_0^\infty g v_2 r^2\, dr \qquad v_2 = r\left(\frac{dV_2}{dr}\right) \qquad (26)$$

La magnitud v_2 se denomina **virial** (de aquí la expresión "ecuación de estado del virial").

(c) Métodos de Montecarlo

En el **método de Montecarlo**, las partículas de la caja se someten a pequeños desplazamientos al azar y se calcula la variación de energía potencial total de las N partículas de la caja, ΔV_N, utilizando alguno de los potenciales intermoleculares discutidos en el Capítulo 22. La nueva configuración se acepta o no en base a los siguientes criterios:

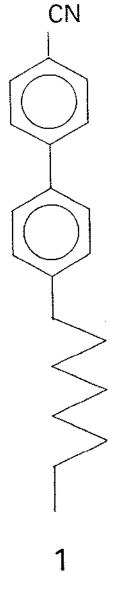
1. Si la energía potencial no es mayor que antes del cambio, se acepta la configuración.

2. Si la energía potencial es mayor que antes del cambio, se compara el factor $e^{-\Delta V_N/kT}$ con un número al azar entre 0 y 1: si el factor es mayor que el número al azar, se acepta la configuración; en caso contrario, la configuración es rechazada.

Este procedimiento asegura que la probabilidad de cualquier configuración en el equilibrio es proporcional al factor de Boltzmann $e^{-V_N/kT}$. Las configuraciones generadas con este procedimiento se puede utilizar para construir $g(r)$, simplemente contando el número de pares de partículas separadas una distancia r y promediando el resultado sobre todo el conjunto de configuraciones.

(d) Dinámica molecular

En la aproximación de la **dinámica molecular**, la historia de una determinada situación inicial se sigue calculando las trayectorias de todas las partículas bajo la influencia de potenciales intermoleculares. Se utiliza la ley de Newton para predecir dónde estará cada partícula después de un intervalo corto de tiempo (alrededor de 10^{-15} s, más corto que el tiempo medio entre colisiones), y se repiten los cálculos para decenas o millares de etapas como ésta. La parte del cálculo que consume más tiempo es el cálculo de la fuerza neta sobre una molécula debida a la presencia de todas las demás.



Un cálculo de dinámica molecular proporciona una serie de instantáneas del líquido y $g(r)$ se calcula como antes. La temperatura del sistema se deduce calculando la energía cinética media de las partículas y utilizando el principio de equipartición

$$\langle \tfrac{1}{2} m v_q^2 \rangle = \tfrac{1}{2} kT \qquad (27)$$

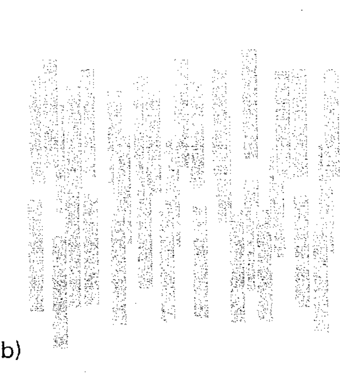
para cada coordenada q.

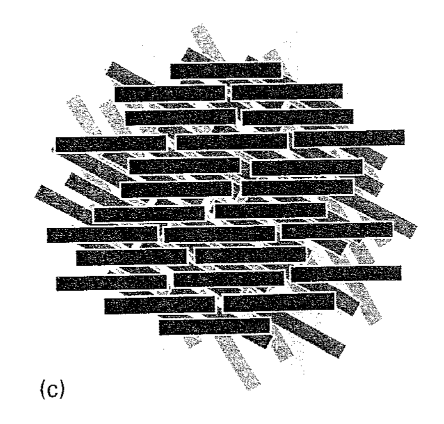
(e) Cristales líquidos

Una circunstancia que hace que los cálculos puedan ser aún más difíciles es la posibilidad de que las moléculas presenten interacciones fuertemente anisotrópicas. Un caso extremo de anisotropía conduce a la **mesofase**, que es una fase intermedia entre un líquido y un sólido. Las mesofases son muy importantes en biología, estando presentes en las bicapas lípidas y en los sistemas vesiculares.

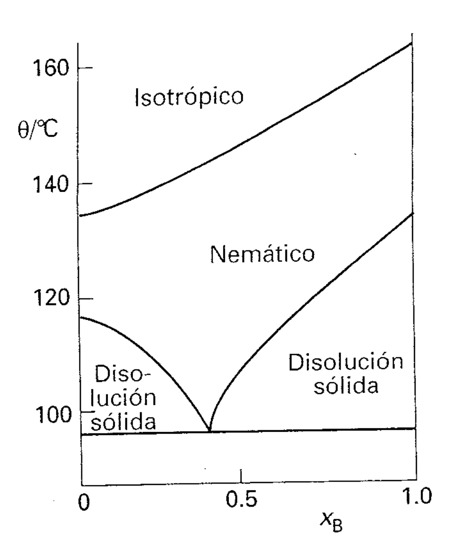
Una mesofase se puede presentar cuando las moléculas tienen formas altamente anisotrópicas, por ejemplo, son largas y delgadas como en (1) o tienen forma de disco. Cuando un sólido de este tipo funde, la nueva fase mantiene algunos aspectos de la ordenación de largo alcance característica del sólido y se puede formar un **cristal líquido**, definido como una sustancia que tiene una ordenación de largo alcance imperfecta como los líquidos en

(a)





24.12 Ordenación de las moléculas en (a) la fase nemática, (b) la fase esméctica y (c) la fase colestérica de cristales líquidos. En la fase colestérica el empaquetamiento de las capas continúa hasta dar ordenaciones de moléculas helicoidales.



24.13 Diagrama de fases a 1 atm para un sistema binario de dos cristales líquidos, 4,4'-dimetoxiazoxibenceno (A) y 4,4'-dietoxiazoxibenceno (B).

Tabla 24.3* Viscosidades de líquidos a 298 K, $\eta/(10^{-3}$ kg m^{-1} s$^{-1})$

Benceno	0.601
Mercurio	1.55
Pentano	0.224
Agua**	0.891

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos.*

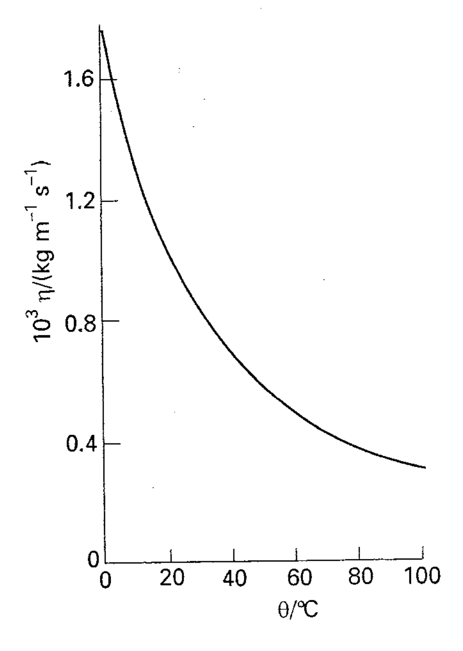
** La viscosidad del agua corresponde a 0.891 cP.

al menos una dirección del espacio, y un cierto orden en la posición u orientación en al menos otra dirección. La retención de un cierto tipo de orden de largo alcance da lugar da lugar a una **fase esméctica** (en griego, jabonosa) en la que las moléculas se alinean en capas (Fig. 24.12a). Otros materiales y algunos cristales líquidos esmécticos pierden la estructura en capas a elevadas temperaturas, pero retienen un alineamiento paralelo (Fig. 24.12b): es la mesofase denominada **fase nemática** (del griego, fibra, refiriéndose a los defectos estructurales observados en la fase). En la **fase colestérica** (del grigo, bilis sólida) las moléculas se disponen en láminas formando ángulos que varían ligeramente de una lámina a otra (Fig. 24.12c). El resultado es que se forman estructuras helicoidales cuyo paso depende de la temperatura. Estos cristales colestéricos difractan la luz y tienen colores, dependiendo de la temperatura. Las propiedades ópticas fuertemente anisotrópicas de los cristales líquidos nemáticos y su respuesta a los campos eléctricos son el fundamento de su uso como pantallas (LCD, del inglés, *liquid crystal data displays*).

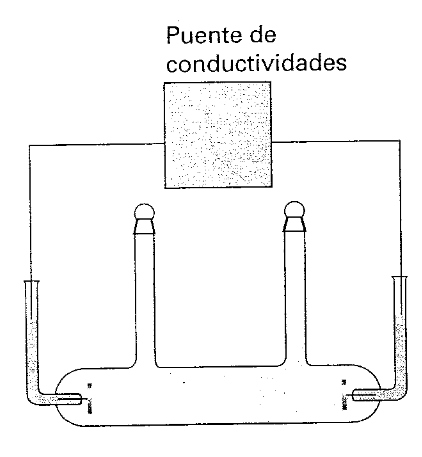
Aunque existen muchos materiales que son cristales líquidos, la experiencia demuestra que a menudo es difícil encontrar un intervalo de temperaturas útil tecnológicamente para la existencia de la mesofase, en cuyo caso se suelen utilizar mezclas. La Figura 24.13 muestra un ejemplo del diagrama de fases que se puede obtener en estos casos, observándose que la mesofase existe en un intervalo de temperaturas más amplio que los cristales líquidos separados.

24.6 Movimiento molecular en líquidos

El movimiento de moléculas en líquidos se puede estudiar mediante una gran variedad de métodos. Las medidas de tiempo de relajación en NMR y ESR (Sección 18.6b) se pueden relacionar con las movilidades de las moléculas y se han utilizado para mostrar que las moléculas grandes rotan en líquidos viscosos en una serie de pequeñas etapas (de alrededor de 5°), mientras que las moléculas pequeñas cuando se mueven en líquidos no viscosos saltan alrededor de un radián (57°) en cada etapa. Otra técnica importante es la **dispersión**



24.14 Dependencia experimental de la viscosidad del agua con la temperatura. Al incrementar la temperatura, más moléculas son capaces de escapar de las cajas de potencial originadas por sus vecinas y la viscosidad disminuye. La representación de ln η frente a $1/T$ es una línea recta (en un intervalo pequeño de temperaturas) con pendiente positiva.



24.15 La conductividad de una disolución de un electrolito se mide convirtiendo la celda de conductividad, como la que se muestra, en un brazo de un puente de resistencias.

inelástica de neutrones, en la que se puede interpretar la energía que absorben o desprenden los neutrones cuando atraviesan una muestra en función del movimiento de las partículas. La misma técnica se utiliza para estudiar la dinámica interna de las macromoléculas.

Las medidas de viscosidad son experimentos más habituales que los mencionados anteriormente (Tabla 24.3). Para que una molécula se pueda mover en un líquido, debe adquirir un mínimo de energía para escapar de sus vecinas. La probabilidad de que una molécula tenga como mínimo una energía E_a es proporcional a $e^{-E_a/RT}$, de manera que la movilidad de las moléculas de un líquido debería presentar esta dependencia con la temperatura. Dado que el coeficiente de viscosidad, η, es inversamente proporcional a la movilidad de las partículas, cabe esperar que

$$\eta \propto e^{E_a/RT} \tag{28}$$

(Nótese el signo positivo del exponente.) Esta expresión significa que la viscosidad debería disminuir bruscamente al aumentar la temperatura, hecho comprobado experimentalmente, como mínimo en un intervalo de temperaturas razonablemente pequeño (Fig. 24.14). La energía de activación de la viscosidad es comparable a la energía potencial media de las interacciones intermoleculares.

Un problema a resolver en la interpretación de los datos de viscosidad es que la densidad del líquido cambia con la temperatura, contribuyendo de una forma importante a la variación de la propia viscosidad con la temperatura. Así, la dependencia de la viscosidad con la temperatura a volumen constante, cuando la densidad es constante, es inferior a la obtenida a presión constante. El valor de E_a está esencialmente determinado por las fuerzas intermoleculares en el líquido, pero su cálculo es enormemente difícil y hasta el momento sigue sin haberse resuelto. Se sabe que, a bajas temperaturas, la viscosidad del agua disminuye con un incremento de presión, lo que está de acuerdo con la rotura de los enlaces por puentes de hidrógeno.

24.7 Conductividad de disoluciones de electrolitos

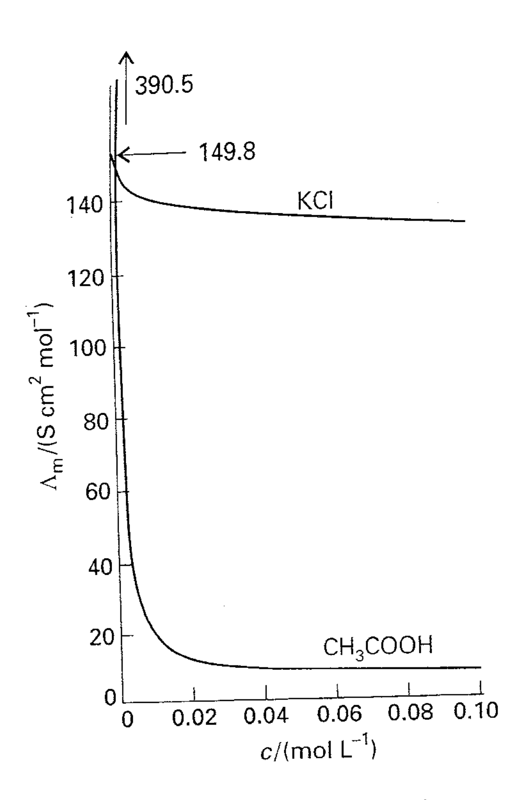
Para obtener una visión más amplia del movimiento molecular se puede estudiar el movimiento de los iones en disolución, provocado por la aplicación de una diferencia de potencial entre dos electrodos inmersos en la muestra. Estudiando el transporte de carga a través de las disoluciones electrolíticas es posible establecer un esquema de los procesos que tienen lugar y, en algunos casos, extrapolar las conclusiones a especies con carga nula, o sea, moléculas neutras.

(a) Conductancia y conductividad

La medida fundamental en el estudio del movimiento iónico es la de la resistencia de la disolución, $\mathcal{R}$. El método estándar consiste en incorporar una celda de conductividad a un brazo de un puente de resistencias y buscar el punto de equilibrio, tal como se expone en los textos clásicos de electricidad (Fig. 24.15). La complicación principal del método es que debe utilizarse corriente alterna, ya que una corriente continua provocaría electrólisis y **polarización**, que en este contexto significa la modificación de la composición de las capas de la disolución en contacto con los electrodos. El uso de corriente alterna (de una frecuencia aproximada de 1 KHz) puede evitar la polarización, porque la carga que se produce en la primera mitad del ciclo se elimina en la otra mitad (si la reacción inversa es cinéticamente posible).

La **conductancia** de una disolución, G, es el inverso de su resistencia: $G = 1/\mathcal{R}$. Dado que la resistencia se expresa en ohmios, Ω, la conductancia viene dada en Ω^{-1}. Al inverso del ohmio se le suele denominar mho, aunque en la nomenclatura actual se le denomina siemens, S, y 1 S = 1 Ω^{-1}. La conductancia de una muestra disminuye con su longitud, l, y aumenta con su sección transversal, A. Por tanto,

$$G = \frac{\kappa A}{l} \tag{29}$$



24.16 Dependencia de la conductividad molar con la concentración para (a) un electrolito fuerte típico (cloruro de potasio acuoso) y (b) un elecrolito débil típico (ácido acético acuoso).

siendo κ la **conductividad**. Con la conductancia en siemens y las dimensiones en metros, las unidades SI de κ son siemens por metro (S m^{-1}).

La conductividad de una disolución depende del número de iones presentes y es usual introducir la **conductividad molar**, Λ_m, definida como

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \qquad [30]$$

siendo c la concentración molar del electrolito. Las unidades SI de la conductividad molar son el siemens por metro cuadrado y por mol (S m^2 mol^{-1}), estando los valores típicos alrededor de 10 mS m^2 mol^{-1} (1 mS = 10^{-3} S).

La conductividad molar de un electrolito debería ser independiente de la concentración si κ fuera directamente proporcional a la concentración del electrolito. Sin embargo, en la práctica, se observa que la conductividad molar depende de la concentración. Una explicación posible para tal variación es la no proporcionalidad entre el número de iones en disolución y la concentración del electrolito. Por ejemplo, la concentración de iones en una disolución de un ácido débil depende de una forma compleja de la concentración del ácido, de manera que doblar la concentración de ácido no implica doblar el número de iones. Por otro lado, dado que los iones interaccionan fuertemente entre ellos, la conductividad de una disolución no es exactamente proporcional al número de iones presentes.

La dependencia de la conductividad molar con la concentración indica que existen dos tipos de electrolitos. Los **electrolitos fuertes**, para los que la conductividad molar decrece ligeramente con un aumento de la concentración (Fig. 24.16), y los **electrolitos débiles**, cuya conductividad es normal a concentraciones cercanas a cero, pero disminuye bruscamente cuando se incrementa la concentración. Esta clasificación depende tanto del disolvente utilizado como del soluto: el cloruro de litio, por ejemplo, es un electrolito fuerte en agua pero es débil en propanona.

(b) Electrolitos fuertes

Los electrolitos fuertes son sustancias que en disolución están virtualmente ionizados por completo; dentro de este grupo se encuentran los sólidos iónicos y los ácidos fuertes. Como consecuencia de su ionización total, la concentración de iones en disolución es proporcional a la concentración del electrolito.

Durante el siglo pasado, en una larga serie de medidas, Friedrich Kohlrausch demostró que las conductividades molares de electrolitos fuertes a baja concentración varían linealmente con la raíz cuadrada de la concentración:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\circ - Kc^{1/2} \qquad (31)$$

Esta dependencia se conoce como la **ley de Kohlrausch**. La constante Λ_m° o **conductividad molar límite**, es la conductividad molar en el límite de concentración nula (cuando los iones están infinitamente separados y no interaccionan entre sí). Se ha comprobado que la constante K depende más de la estequiometría del electrolito (de si es MA o M_2A, etc.) que de su naturaleza específica.

Kohlrausch demostró que Λ_m° se puede expresar como una suma de las contribuciones de los iones individuales. Si λ_+ representa la conductividad molar de los cationes y λ_- la de los aniones, esta **ley de la migración independiente de los iones** establece que

$$\Lambda_m^\circ = \nu_+\lambda_+ + \nu_-\lambda_- \qquad (32)^\circ$$

donde ν_+ y ν_- son el número de cationes y aniones por fórmula del electrolito (por ejemplo, para HCl, NaCl y $CuSO_4$, $\nu_+ = \nu_- = 1$ mientras que para el $MgCl_2$, $\nu_+ = 1$ y $\nu_- = 2$). Este sencillo resultado, que presupone que los iones migran de forma independiente en el límite de concentración nula, permite predecir la conductividad molar límite de cualquier electrolito fuerte a partir de los datos de la Tabla 24.4

Tabla 24.4* Conductividades iónicas límite en agua a 298 K, λ/(mS m^2 mol^{-1})

H^+	34.96	OH^-	19.91
Na^+	5.01	Cl^-	7.63
K^+	7.35	Br^-	7.81
Zn^{2+}	10.56	SO_4^{2-}	16.00

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos.*

Ilustración

La conductividad molar límite del $BaCl_2$ en agua y a 298 K es

$$\Lambda_m^\circ = (12.72 + 2 \times 7.63)\ \text{mS m}^2\ \text{mol}^{-1} = 27.98\ \text{mS m}^2\ \text{mol}^{-1}$$

(c) Electrolitos débiles

Los electrolitos débiles no están completamente ionizados en disolución, como sucede con los ácidos y bases de Brønsted débiles tipo CH_3COOH o NH_3. La dependencia acusada de su conductividad molar con la concentración deriva del desplazamiento del equilibrio

$$\text{HA (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+\text{ (aq)} + \text{A}^-\text{ (aq)} \qquad K_a = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+)a(\text{A}^-)}{a(\text{HA})} \qquad (33)$$

hacia los productos a bajas concentraciones molares.

La conductividad depende del número de iones en disolución y, por tanto, del **grado de ionización**, α, del electrolito. El grado de ionización está definido de manera que, para un ácido HA a una concentración molar c, en el equilibrio:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha c \qquad [\text{A}^-] = \alpha c \qquad [\text{HA}] = (1 - \alpha)c \qquad (34)$$

Ignorando los coeficientes de actividad, la constante de acidez K_a es, aproximadamente,

$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \qquad (35)^\circ$$

de lo que se deduce

$$\alpha = \frac{K_a}{2c}\left\{\left(1 + \frac{4c}{K_a}\right)^{1/2} - 1\right\} \qquad (36)^\circ$$

El electrolito está completamente ionizado a dilución infinita y su conductividad molar es entonces Λ_m°. Dado que una disolución real sólo contiene una fracción α de iones, la conductividad molar medida, Λ_m, vendrá dada por

$$\Lambda_m = \alpha \Lambda_m^\circ \qquad (37)^\circ$$

con α de la Ec. 36.

Ejemplo 24.4 Utilización de medidas de conductividad para determinar un pK_a

La conductividad molar de una disolución 0.0100 M de CH_3COOH (aq) a 298 K es Λ_m = 1.65 mS m^2 mol^{-1}. Determinar el grado de ionización y el pK_a del ácido.

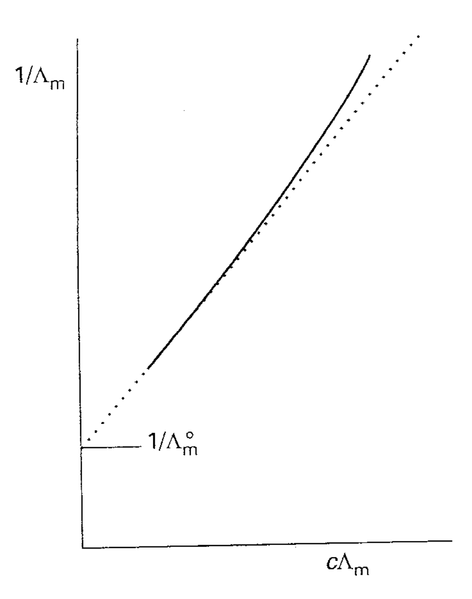
Método Para calcular α, utilizar la Ec. 37 con Λ_m° obtenida a partir de los datos de la Tabla 24.4. Calcular el pK_a sustituyendo α en la Ec. 35 y sabiendo que pK_a = – log K_a.

Respuesta A partir de la Tabla 24.4 se obtiene Λ_m° = 39.05 mS m^2 mol^{-1}. Por tanto, α = 0.0423. De la Ec. 35 se obtiene $K_a = 1.9 \times 10^{-5}$, que implica pK_a = 4.72.

Comentario El valor termodinámico de pK_a se obtiene repitiendo la determinación a diferentes concentraciones y extrapolando a concentración cero.

Autoevaluación 24.4 La conductividad molar de una disolución 0.0250 M de HCOOH (aq) es de 4.61 mS m^2 mol^{-1}. Determinar el pK_a del ácido.

[3.44]



24.17 Representación utilizada para determinar la conductividad molar límite de una disolución por extrapolación a concentración cero.

Una vez conocida K_a, utilizando las Ecs. 36 y 37 se puede predecir la dependencia de la conductividad molar con la concentración. La Fig. 24.16 muestra que los resultados concuerdan bastante bien con los datos experimentales. Más útil resulta utilizar la dependencia de Λ_m con la concentración para determinar la conductividad a dilución infinita. Primeramente, se reordena la Ec. 36

$$\frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{\alpha c}{K_a} \qquad (38)^\circ$$

y después, utilizando la Ec. 37, se obtiene la **ley de dilución de Ostwald:**

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^\circ} + \frac{\Lambda_m c}{K_a(\Lambda_m^\circ)^2} \qquad (39)^\circ$$

Según esta ecuación, si se representa $1/\Lambda_m$ frente a $c\Lambda_m$ la ordenada en el origen será $1/\Lambda_m^\circ$ (Fig. 24.17).

24.8 Las movilidades de los iones

Para interpretar las medidas de conductividad, es necesario saber por qué los iones se mueven a distinta velocidad, por qué tienen una conductividad molar diferente y por qué la conductividad molar para electrolitos fuertes disminuye con la raíz cuadrada de la concentración. La idea central en esta sección es que, aunque el movimiento de un ion conserva una gran componente de azar, la presencia de un campo eléctrico modifica su movimiento de manera que adquiere cierta componente direccional neta a través de la disolución.

(a) La velocidad de desplazamiento

Cuando la diferencia de potencial entre dos electrodos separados por una distancia l es $\Delta\phi$, los iones de la disolución situada entre estos electrodos experimentan un campo eléctrico uniforme de magnitud

$$\mathcal{E} = \frac{\Delta\phi}{l} \qquad (40)$$

En este campo eléctrico, un ion de carga[3] ze experimenta una fuerza de magnitud

$$\mathcal{F} = ze\mathcal{E} = \frac{ze\Delta\phi}{l} \qquad (41)$$

Un catión responde a la aplicación del campo acelerando su movimiento hacia el electrodo negativo y un anión se acelera hacia el electrodo positivo. Sin embargo, esta aceleración no es duradera. Mientras el ion se mueve a través del disolvente, experimenta una fuerza de fricción, $\mathcal{F}_{\text{fric}}$, proporcional a su velocidad. Considerando que la ecuación de Stokes (Ec. 23.13) para una esfera de radio a y velocidad s es aplicable a escala microscópica (experiencias independientes por resonancia magnética indican que, como mínimo, da el orden de magnitud correcto), se puede escribir la fuerza de fricción como

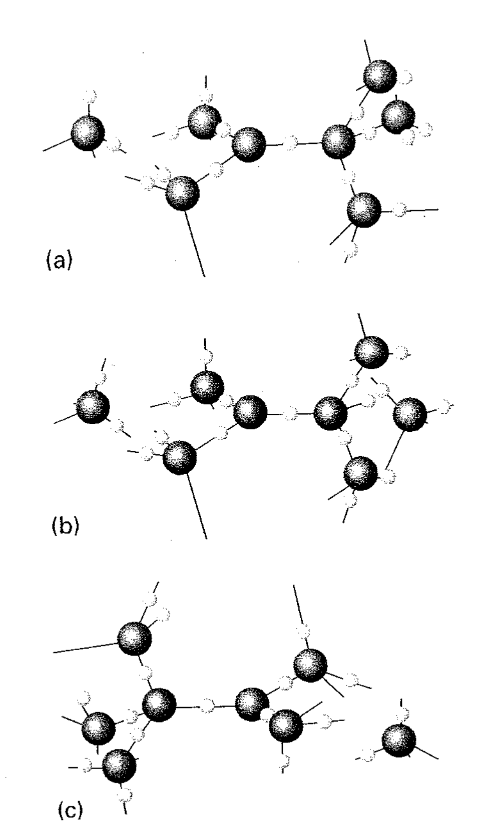
$$\mathcal{F}_{\text{fric}} = fs \qquad f = 6\pi\eta a \qquad (42)$$

Las dos fuerzas actúan en direcciones opuestas y los iones rápidamente alcanzan una velocidad estacionaria, la **velocidad de desplazamiento**, cuando la fuerza eléctrica se equilibra con la viscosa. La fuerza neta es cero cuando:

$$s = \frac{ze\mathcal{E}}{f} \qquad (43)$$

Dado que la velocidad de desplazamiento determina la velocidad del transporte de carga, cabe esperar que la conductividad disminuya con la viscosidad de la disolución y con el ta-

3 En este capítulo no se considera el signo de la carga para evitar complicaciones en la notación.



24.18 Mecanismo de conducción en agua propuesto por N. Agmon [*Chem. Phys. Letts.* 244, 456 (1995)]. La transferencia del protón entre moléculas vecinas tiene lugar cuando una molécula rota de tal manera que el enlace por hidrógeno O—H ··· O se puede convertir en O ··· H—O. Ver el texto para la descripción de las etapas.

maño del ion. La experiencia confirma esta suposición para iones grandes (tales como R_4N^+ y RCO_2^-) pero no para iones pequeños. Por ejemplo, las conductividades molares de los iones alcalinos aumentan desde el Li^+ al Cs^+, aunque los radios iónicos también aumentan (Tabla 24.4). La paradoja se resuelve cuando uno se da cuenta de que el radio a en la ecuación de Stokes es el **radio hidrodinámico** (o radio de Stokes) del ion, su radio efectivo en disolución teniendo en cuenta todas las moléculas de H_2O de su esfera de solvatación. Los iones pequeños generan campos eléctricos más intensos que los grandes,[4] de manera que están más solvatados. Así, un ion con un radio atómico pequeño puede tener un radio hidrodinámico grande porque arrastra muchas moléculas de disolvente en su movimiento por la disolución. Sin embargo, las moléculas de hidratación suelen ser muy lábiles y los estudios por NMR e isotópicos demuestran que el intercambio entre las moléculas de la esfera de hidratación y las del seno de la disolución es muy rápido.

El protón, aunque es muy pequeño, tiene una conductividad molar muy alta (Tabla 24.4). Estudios realizados mediante resonancia magnética nuclear de protón y de ^{17}O muestran que el tiempo necesario para que un protón salte de una molécula a otra es del orden de 1.5 ps, que es un tiempo comparable al que tarda una molécula de agua en reorientarse 1 rad (de 1 a 2 ps), calculado a partir de medidas de dispersión inelástica de neutrones. El **mecanismo de Grotthuss**[5] establece que el movimiento efectivo de un protón implica la reorganización de enlaces de un grupo de moléculas de agua. Sin embargo, el mecanismo real es aún fuente de controversia. Actualmente la atención se centra en las especies $H_9O_4^+$ en las que el ion H_3O^+, prácticamente plano-trigonal,[6] está enlazado fuertemente a tres moléculas de agua de solvatación. Este agregado de átomos a su vez está hidratado, siendo los enlaces de hidrógeno de la esfera secundaria más débiles que los de la primera. Se cree que la etapa determinante de la velocidad es el debilitamiento de uno de estos enlaces más débiles de la segunda esfera de solvatación (Fig. 24.18a). Después de este proceso y de que la molécula liberada haya girado unos pocos grados (proceso que necesita alrededor de 1 ps), hay un rápido ajuste de las longitudes de enlace y ángulos del agregado restante para formar un catión $H_5O_2^+$ de estructura $H_2O \cdots H^+ \cdots OH_2$ (Fig. 24.18b). Después de esta reorganización, otras moléculas rotan hasta una posición en la que pueden entrar en la esfera secundaria y rápidamente se forma un nuevo agregado $H_9O_4^+$. La diferencia es que ahora la carga positiva está situada una molécula más hacia la derecha de su posición inicial (Fig. 24.18c). De acuerdo con este modelo, no hay un movimiento coordinado de un protón a lo largo de una cadena de moléculas, sino un salto muy rápido, con una energía de activación baja, entre moléculas vecinas. Este modelo es consistente con el hecho de que la conductividad molar del protón aumenta cuando se incrementa la presión, ya que se facilita la rotura de los puentes de hidrógeno.

(b) Movilidades iónicas

De acuerdo con la Ec. 43, la velocidad de desplazamiento de un ion es proporcional a la magnitud del campo aplicado, de manera que

$$s = u\mathcal{E} \qquad [44]$$

siendo u la **movilidad** del ion (Tabla 24.5). Comparando las Ecs. 43 y 44 y utilizando la Ec. 42, se deduce que

$$u = \frac{ze}{f} = \frac{ze}{6\pi\eta a} \qquad (45)$$

Tabla 24.5* Movilidades iónicas en agua a 298 K, $u/(10^{-8}\ m^2\ s^{-1}\ V^{-1})$

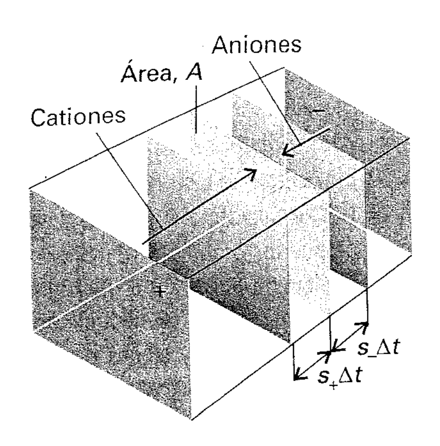
H^+	36.23	OH^-	20.64
Na^+	5.19	Cl^-	7.91
K^+	7.62	Br^-	8.09
Zn^{2+}	5.47	SO_4^{2-}	8.29

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos.*

4 El campo eléctrico en la superficie de una esfera de radio r es proporcional a ze/r^2, de manera que cuanto menor es el radio, mayor es el campo.

5 El nombre del mecanismo se debe a von Grotthuss, quien supuso que el transporte de carga en el agua se realizaba a través de cadenas de dipolos.

6 En fase gas el ion H_3O^+ es una pirámide trigonal.



24.19 En el cálculo de la intensidad de corriente, todos los cationes comprendidos en la distancia $s_+\Delta t$ (es decir, los comprendidos en el volumen $s_+A\Delta t$) pasarán a través del área A. De igual manera, los aniones comprendidos en el volumen correspondiente al otro lado de la superficie contribuirán también a la intensidad.

Ilustración

Para hacer una estimación del orden de magnitud, consideremos un ion como el Cs^+ con $z = 1$ y $a = 170$ pm (valor usual para un ion pequeño más su esfera de solvatación). Considerando una viscosidad $\eta = 1.0$ cP (1.0×10^{-3} kg m^{-1} s^{-1}, Tabla 24.3), se obtiene $u \approx 5 \times 10^{-8}$ m^2 V^{-1} s^{-1}. Este valor significa que, si se aplica una diferencia de potencial de 1 V entre dos electrodos separados 1 cm ($\mathcal{E} = 100$ V m^{-1}), la velocidad de desplazamiento es de alrededor de 5 μm s^{-1}. Esta velocidad puede parecer lenta, pero a escala molecular significa que un ion pasa alrededor de 10^4 moléculas de disolvente cada segundo.

(c) Movilidad y conductividad

La utilidad de las movilidades iónicas es que proporcionan el enlace entre magnitudes teóricas y experimentales. Como primer paso, en la *Justificación 24.5* se establece la relación entre la movilidad de un ion y su conductividad molar:

$$\lambda = zuF \qquad (46)°$$

donde F es la constante de Faraday ($F = N_Ae$).

Justificación 24.5

Para simplificar los cálculos, se ignoran los signos fijándonos únicamente en la magnitud de las distintas propiedades; la dirección del flujo iónico se puede deducir siempre aplicando el sentido común.

Considerar una disolución de un electrolito fuerte completamente disociado a una concentración molar c. Cada fórmula unidad proporciona ν_+ cationes de carga z_+e y ν_- aniones de carga z_-e. La concentración molar de cada tipo de iones será νc (con $\nu = \nu_+$ o ν_-) y su densidad numérica νcN_A. El número de iones de cada tipo que atraviesa una superficie imaginaria de área A en un intervalo Δt es igual al número de iones comprendidos en la distancia $s\Delta t$ (Fig. 24.19) o el número comprendido en el volumen $s\Delta tA$ (el mismo argumento se utilizó en la Sección 1.3 para la presión de un gas). El número de iones de cada clase en este volumen es $s\Delta tA\nu cN_A$. El flujo a través de la superficie (el número de iones de cada tipo que atraviesan la superficie por unidad de área y de tiempo) será

$$J\,(\text{iones}) = \frac{s\Delta tA\nu cN_A}{A\Delta t} = s\nu cN_A$$

Cada ion transporta una carga ze, de manera que el flujo de carga será

$$J\,(\text{carga}) = zs\nu ceN_A = zs\nu cF$$

Dado que $s = u\mathcal{E}$, el flujo es

$$J\,(\text{carga}) = zu\nu cF\mathcal{E}$$

La intensidad, I, a través de la superficie debida a estos iones será el flujo por el área:

$$I = JA = zu\nu cF\mathcal{E}A$$

Dado que el campo eléctrico es el gradiente de potencial, $\Delta\phi/l$, se deduce

$$I = \frac{zu\nu cFA\Delta\phi}{l} \qquad (47)$$

La intensidad y el potencial están relacionados mediante la ley de Ohm,

$$I = \frac{\Delta\phi}{R} = G\Delta\phi = \frac{\kappa A\Delta\phi}{l}$$

donde se ha utilizado la Ec. 29 en la forma $\kappa = Gl/A$. La comparación de las dos últimas expresiones conduce a $\kappa = zu\nu cF$. Dividiendo por la concentración molar de iones, νc, se obtiene la Ec. 46.

La Ec. 46 es aplicable tanto a aniones como a cationes. Por tanto, para la disolución en el límite de dilución infinita (cuando no hay interacciones entre iones),

$$\Lambda_m^\circ = (z_+u_+\nu_+ + z_-u_-\nu_-)F \qquad (48)^\circ$$

Para un electrolito simétrico o $z : z$ (como, por ejemplo, el $CuSO_4$ con $z = 2$) la ecuación se simplifica a

$$\Lambda_m^\circ = z(u_+ + u_-)F \qquad (49)^\circ$$

Ilustración

Anteriormente se hizo una estimación de una movilidad típica de 5×10^{-8} m^2 V^{-1} s^{-1}; así, con $z = 1$ para catión y anión se puede estimar una conductividad molar típica de 10 mS m^2 mol^{-1}, acorde con los valores experimentales. Por ejemplo, para el KCl el valor experimental es de 15 mS m^2 mol^{-1}.

(d) Números de transporte

Se define el **número de transporte** de un ion, $t_\pm$, como la fracción de la intensidad total transportada por este ion. Para una disolución con dos tipos de iones, los números de transporte de los cationes (t_+) y de los aniones (t_-) son

$$t_\pm = \frac{I_\pm}{I} \qquad [50]$$

siendo $I_\pm$ la intensidad transportada por el catión (I_+) o por el anión (I_-) e I la intensidad total. Dado que la intensidad total es la suma de la de los cationes y aniones, se deduce que

$$t_\pm + t_- = 1 \qquad (51)$$

El **número de transporte límite**, $t_\pm^\circ$, se define de la misma manera pero en el límite de concentración nula del electrolito. A partir de ahora, se considerarán sólo estos números de transporte para evitar los problemas derivados de las interacciones iónicas.

La Ec. 47 relaciona la intensidad que se puede asociar a cada tipo de ion con su movilidad. Por tanto, la relación entre $t_\pm^\circ$ y $u_\pm$ es

$$t_\pm^\circ = \frac{z_\pm \nu u_\pm}{z_+\nu_+u_+ + z_-\nu_-u_-} \qquad (52)^\circ$$

Dado que $z_+\nu_+ = z_-\nu_-$ para todas las especies iónicas, esta ecuación se simplifica a

$$t_\pm^\circ = \frac{u_\pm}{u_+ + u_-} \qquad (53)^\circ$$

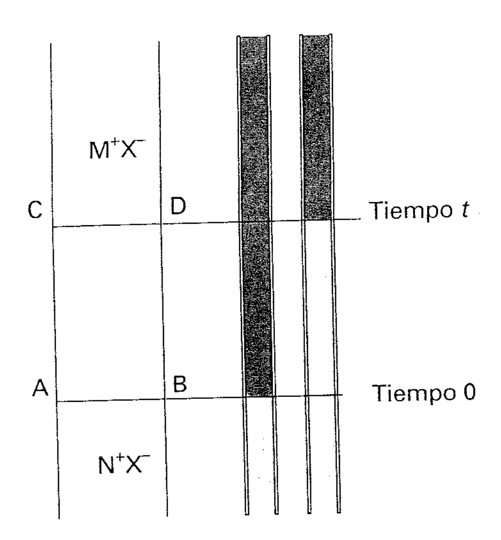
Además, dado que las conductividades iónicas están relacionadas con las movilidades por la Ec. 46, se deduce que

$$t_\pm^\circ = \frac{\nu_\pm\lambda_\pm}{\nu_+\lambda_+ + \nu_-\lambda_-} = \frac{\nu_\pm\lambda_\pm}{\Lambda_m^\circ} \qquad (54)^\circ$$

y para cada tipo de ion,

$$\nu_\pm\lambda_\pm = t_\pm^\circ\Lambda_m^\circ \qquad (55)^\circ$$

Dado que existen maneras de determinar independientemente los números de transporte de los iones, se podrán también determinar las conductividades (Ec. 46) y las movilidades iónicas.



24.20 En el método de la frontera móvil para la determinación de números de transporte, se mide la distancia recorrida por la frontera después del paso de corriente. Todos los iones M comprendidos en el volumen entre AB y CD deben haber pasado a través de CD si la frontera se mueve desde AB a CD.

(e) Medida de los números de transporte

Uno de los métodos más precisos para la determinación de números de transporte es el **método de la frontera móvil**, en el que se analiza el movimiento de la frontera que separa dos disoluciones iónicas con un ion común cuando se produce un determinado paso de corriente.

Sea MX la sal de interés y NX una sal que da lugar a una disolución más densa. La disolución de NX se denomina la **disolución indicadora** y se sitúa en la parte inferior de un tubo vertical de sección A (Fig. 24.20). La parte superior del tubo está ocupada por la disolución de MX, la **disolución principal**. Debe existir una separación nítida entre las dos disoluciones, lo que se consigue si la disolución indicadora es más densa que la principal y la movilidad de los iones M es mayor que la de los iones N.[7] Así, si un ion M difunde hacia la parte inferior será empujado con mayor rapidez que los iones N que le rodean y se reconstruirá la frontera. En la interpretación del experimento se utiliza (ver *Justificación 24.6*) la relación entre la distancia recorrida por la frontera, l, durante el tiempo Δt en el que se ha hecho circular una intensidad I:

$$t_+ = \frac{z_+ clAF}{I\Delta t} \qquad (56)$$

Así, midiendo la distancia recorrida se puede determinar el número de transporte de un ion, su conductividad y su movilidad.

Justificación 24.6

Cuando pasa una intensidad I durante un tiempo Δt, la frontera se desplaza desde AB hasta CD, de manera que todos los iones M contenidos en el volumen entre AB y CD deben atravesar CD. Este número es $clAN_A$ y la carga transportada por los iones M a través del plano será $z_+ clAeN_A$. Sin embargo, la carga total transferida cuando una intensidad I fluye durante un Δt es $I\Delta t$. Por tanto, la fracción debida al movimiento de los iones M, que es su número de transporte, viene dada por la Ec. 56.

En el **método de Hittorf** se divide una celda electrolítica en tres compartimentos y se hace pasar una carga $I\Delta t$. En el cátodo se descargarán $I\Delta t/z_+F$ cationes, mientras que $t_+I\Delta t/z_+F$ cationes migrarán hacia el compartimento catódico. La carga neta en este compartimento será

$$\text{Carga neta} = (t_+ - 1)\frac{I\Delta t}{z_+F} = -t_-\frac{I\Delta t}{z_+F} \qquad (57)$$

Así, midiendo el cambio de composición del compartimento catódico se puede determinar el número de transporte del anión, t_-. Asimismo, el cambio de composición del compartimento anódico es $-t_+I\Delta t/z_-F$, que proporcionará el número de transporte del catión, t_+.

Los números de transporte también se pueden determinar utilizando ciertas pilas galvánicas. En concreto, las medidas se realizan en una **pila con transporte**, que es una pila galvánica con una frontera líquida a través de la que los iones pueden pasar de un compartimento al otro. Un ejemplo lo constituye la pila

$$\text{Ag (s)|AgCl (s)|HCl}\,(m_1)\text{|HCl}\,(m_2)\text{|AgCl (s)|Ag (s)}$$

para la que el potencial a intensidad cero es E_t, siendo los electrodos reversibles a los aniones (Cl^-). La correspondiente pila sin transporte es

$$\text{Ag (s)|AgCl (s)|HCl}\,(m_1)|H_2\text{(g)|Pt (s)|}H_2\text{(g)|HCl}\,(m_2)\text{|AgCl (s)|Ag (s)}$$

7 Una manera es añadir indicador de azul de bromotimol a disoluciones ligeramente alcalinas del ion de interés y utilizar un electrodo de cadmio en la parte inferior del tubo. El electrodo genera iones Cd^{2+} que se mueven lentamente y son ligeramente ácidos (el ion hidratado es un ácido de Brønsted), viéndose la frontera por el cambio de color del indicador.

y su potencial a intensidad cero es E. En la *Justificación 24.7* se verá que los dos potenciales están relacionados por

$$E_t = t_+ E \tag{58}$$

Por tanto, la comparación de los dos potenciales proporciona el número de transporte del *contraión* del ion al que los electrodos son reversibles (en este caso, el del H^+).

Justificación 24.7

El argumento es similar al utilizado en el análisis del método de Hittorf. Analicemos las consecuencias del paso de 1 mol de electrones a través de la pila con transporte especificada anteriormente. En el compartimento de la derecha, se forma 1 mol de Cl^- pero t_- moles de Cl^- migran hacia el otro compartimento. La carga neta es $(1 - t_-)$ mol = t_+ mol. Simultáneamente, t_+ moles de H^+ migran hacia el compartimento de la derecha. En el compartimento del electrodo de la izquierda se pierde 1 mol de Cl^- de la disolución (para formar 1 mol de AgCl) pero t_- moles de Cl^- entran a través de la unión. La carga neta es $(-1 + t_-)$ mol = $-t_+$ mol de Cl^-. Al mismo tiempo, t_+ moles de H^+ salen del compartimento. La energía de Gibbs de la reacción será

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= t_+\{\mu(Cl^-, m_2) - \mu(Cl^-, m_1) + \mu(H^+, m_2) - \mu(H^+, m_1)\}\\ &= t_+ RT \ln \frac{a_2}{a_1}\end{aligned}$$

Dado que $\Delta_r G = -FE$, se deduce que

$$E = -\frac{t_+ RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

Para la misma pila sin transporte, la ecuación de Nernst conduce a

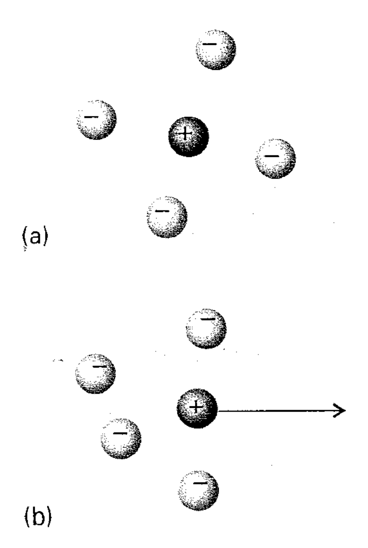
$$E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

y la relación entre los dos potenciales es t_+.

24.9 Conductividades e interacciones ion-ion

El siguiente problema que abordaremos es la dependencia con $c^{1/2}$ de la ecuación de Kohlrausch (Ec. 31). En la Sección 10.2c se vio algo similar: a bajas concentraciones, los coeficientes de actividad de los iones también dependen de $c^{1/2}$ y dependen más de la carga de los iones que de su naturaleza específica. Esta dependencia con $c^{1/2}$ se justificó en base a las propiedades de la atmósfera iónica que rodea cada ion, explicación que también es aplicable en este momento.

Para introducir el efecto provocado por el movimiento, es necesario modificar la imagen de la atmósfera iónica como la de una nube esférica de carga que rodea un ion. Los iones que forman la atmósfera no pueden ajustarse al movimiento del ion de una forma infinitamente rápida, de manera que la atmósfera no está completamente formada delante del ion que se mueve ni está completamente deshecha en la parte posterior (Fig. 24.21). El efecto neto es el desplazamiento del centro de carga de la atmósfera a una pequeña distancia por detrás del ion en movimiento. Dado que las dos cargas son opuestas, el resultado es la desaceleración del ion. Esta reducción de las movilidades iónicas es el llamado **efecto de relajación**. La confirmación de este efecto se obtiene midiendo las conductividades de los iones a frecuencias elevadas; los valores obtenidos son mayores que a bajas frecuencias, ya que la atmósfera no tiene tiempo de adaptarse al cambio de dirección de movimiento del ion y el efecto promedio del campo es nulo.



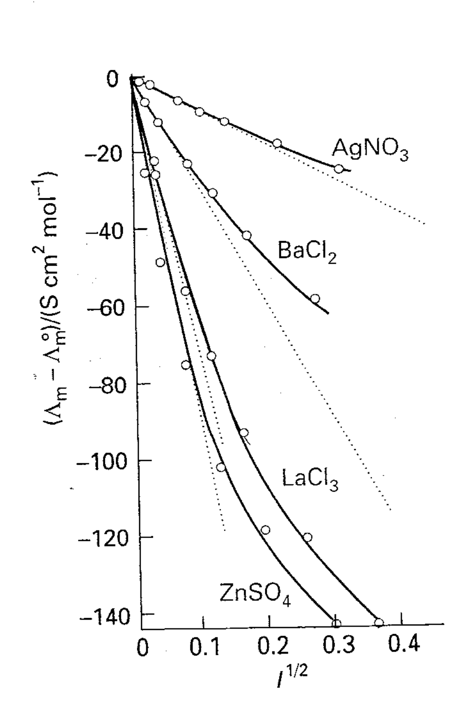
24.21 (a) En ausencia de campo eléctrico, la atmósfera iónica es simétrica, pero (b) si se aplica un campo se distorsiona y los centros de carga positiva y negativa no coinciden. La atracción entre cargas opuestas retrasa el movimiento del ion central.

La atmósfera iónica tiene otro efecto sobre el movimiento del ion. Se ha visto que la viscosidad ejerce un efecto de frenado sobre el movimiento de un ion. Con la atmósfera iónica este efecto se acentúa dado que el ion y su atmósfera tienden a desplazarse en di-

Tabla 24.6* Coeficientes de Debye-Hückel-Onsager para electrolitos 1:1 a 298 K

Disolvente	A/(mS m^2 mol^{-1}/(mol L^{-1})$^{1/2}$)	B/(mol L^{-1})$^{-1/2}$
Metanol	15.61	0.923
Propanona	32.8	1.63
Agua	6.02	0.229

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos*.



24.22 Dependencia de la conductividad molar con la raíz cuadrada de la fuerza iónica y comparación con los valores previstos por la teoría de Debye-Hückel-Onsager (líneas punteadas).

recciones opuestas. Esta "desaceleración por viscosidad", denominada **efecto electroforético**, reduce la movilidad de los iones y, por tanto, su conductividad.

La formulación cuantitativa de estos efectos no es simple; la **teoría de Debye-Hückel-Onsager** constituye un intento de obtener expresiones cuantitativas al mismo nivel de sofisticación que el modelo de Debye-Hückel. La teoría conduce a una expresión del mismo tipo de Kohlrausch en la que

$$\mathcal{K} = A + B\Lambda_m^\circ \qquad (59a)$$

con

$$A = \frac{z^2eF^2}{3\pi\eta}\left(\frac{B}{\varepsilon RT}\right)^{1/2} \qquad B = \frac{qz^3eF}{24\pi\varepsilon RT}\left(\frac{2}{\varepsilon RT}\right)^{1/2} \qquad (59b)$$

siendo ε la permitividad del disolvente (Sección 22.1e) y $q = 0.586$ para un electrolito 1:1 (Tabla 24.6). La ecuación predice que las pendientes de las curvas de conductividad dependen de la carga del electrolito, de acuerdo con la ley de Kohlrausch. La Fig. 24.22 muestra la comparación entre valores experimentales y teóricos, observándose un buen ajuste para concentraciones bajas (inferiores a 10^{-3} M aproximadamente, dependiendo de la carga del electrolito).

La dinámica molecular nos puede ayudar a comprender la conductividad eléctrica. La ecuación clave que debe aplicarse es un caso particular de la **relación de Green-Kubo** que expresa una propiedad de transporte en función de las fluctuaciones en propiedades microscópicas del sistema. Así, la conductividad eléctrica se relaciona con las fluctuaciones de la intensidad eléctrica instantánea de la muestra, j, consecuencia de las variaciones de velocidad de los iones:

$$\kappa = \frac{1}{kTV}\int_0^\infty \langle j(0)j(t)\rangle\, dt \qquad j = \sum_i^N z_i e v_i \qquad (60)$$

donde v_i es la velocidad del ion i en un determinado instante y los paréntesis angulares indican un promedio sobre toda la muestra. Si los iones son muy móviles, provocarán fluctuaciones grandes en las intensidades instantáneas y la conductividad del medio será grande. Si los iones están en posiciones fijas como en un cristal iónico, no habrá intensidades instantáneas y la conductividad será nula. Las velocidades de los iones se calculan explícitamente mediante una simulación de dinámica molecular, ya que la **función de correlación**, la cantidad $\langle j(0)j(t)\rangle$, se puede calcular de una forma relativamente simple.

Difusión

En este momento se está en disposición de extender la discusión realizada sobre el movimiento de los iones al estudio del desplazamiento de moléculas neutras o de iones en ausencia de un campo eléctrico aplicado. Para hacerlo, es necesario expresar el movimiento de los iones de una forma más general que la establecida hasta ahora, comprobando posteriormente que las mismas ecuaciones se pueden aplicar a partículas sin carga.

24.10 Visión termodinámica

En la Parte 1 se vio que, a presión y temperatura constantes, el trabajo máximo que se puede realizar por mol cuando una sustancia se mueve desde una posición con un potencial químico μ hasta otra donde su potencial es $\mu + d\mu$, es $dw = d\mu$. Para un sistema donde el potencial químico depende de la posición x,

$$dw = d\mu = \left(\frac{\partial\mu}{\partial x}\right)_{p,T} dx \qquad (61)$$

En el Capítulo 2 se vio (Tabla 2.1) que, en general, el trabajo se puede expresar siempre en función de una fuerza opositora (que denotaremos por $\mathcal{F}$) y que

$$\mathrm{d}w = -\mathcal{F}\mathrm{d}x \tag{62}$$

Comparando estas dos expresiones se puede ver que la variación del potencial químico se puede interpretar como una fuerza efectiva por mol de moléculas. Se define esta **fuerza termodinámica** como

$$\mathcal{F} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_{p,T} \qquad [63]$$

Esta fuerza no es necesariamente una fuerza real que empuja las partículas por la pendiente del potencial químico; como se verá posteriormente, esta fuerza puede representar la tendencia espontánea de las moléculas a dispersarse en la búsqueda de máxima entropía como consecuencia del Segundo Principio.

(a) La fuerza termodinámica de un gradiente de concentración

En una disolución en la que la actividad del soluto es a, el potencial químico es

$$\mu = \mu^{\ominus} + RT \ln a$$

Si la disolución no es uniforme, la actividad depende de la posición y se puede escribir

$$\mathcal{F} = -RT\left(\frac{\partial \ln a}{\partial x}\right)_{p,T} \tag{64}$$

Si la disolución es ideal, a se puede reemplazar por la concentración molar c, de manera que

$$\mathcal{F} = -\frac{RT}{c}\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{p,T} \qquad (65)^{\circ}$$

ya que $(\mathrm{d} \ln c/\mathrm{d}x) = (1/c)\mathrm{d}c/\mathrm{d}x$.

Ejemplo 24.5 Cálculo de la fuerza termodinámica

Supongamos que la concentración de un soluto disminuye exponencialmente con la longitud de un recipiente. Calcular la fuerza termodinámica en el soluto a 25°C sabiendo que la concentración disminuye a la mitad en 10 cm.

Método Según la Ec. 65, la fuerza termodinámica se calcula diferenciando la concentración respecto a la distancia. Por tanto, escribir un expresión de la concentración en función de la distancia y diferenciarla. Recordar que 1 J = 1 N m.

Respuesta La concentración varía con la posición según

$$c = c_0 e^{-x/\lambda}$$

siendo λ la constante de amortiguación. Por tanto,

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x} = -\frac{c}{\lambda}$$

La Ec. 65 implica que

$$\mathcal{F} = \frac{RT}{\lambda}$$

Sabiendo que la concentración disminuye hasta $\frac{1}{2}c_0$ a $x = 10$ cm, se puede calcular λ de $\frac{1}{2} = e^{-(10\ \text{cm})/\lambda}$, de manera que $\lambda = (10\ \text{cm}/\ln 2)$. Así,

$$F = \frac{(8.31451\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}) \times (298\ \text{K}) \times \ln 2}{1.0 \times 10^{-1}\ \text{m}} = 17\ \text{kN mol}^{-1}$$

Autoevaluación 24.5 Calcular la fuerza termodinámica en las moléculas de masa molar M situadas en un tubo vertical en el campo gravitacional de la superficie de la Tierra y calcular F para moléculas de masa molar 100 g mol^{-1}. Comparar su magnitud con la calculada anteriormente.

[$F = -Mg$, -0.98 N mol^{-1}; la fuerza producida por el gradiente de concentración es mucho más intensa que la provocada por el gradiente gravitacional]

(b) Primera ley de Fick de la difusión

En la Sección 24.4a vimos que la primera ley de Fick (el flujo de partículas es proporcional al gradiente de concentración) se podía deducir a partir de la teoría cinética de los gases. A continuación, se deducirá de una forma más general y se verá que también es aplicable a la difusión de especies en fase condensada.

Supóngase que el flujo de partículas en movimiento es la respuesta a una fuerza termodinámica derivada de un gradiente de concentración. Las partículas alcanzan una velocidad de desplazamiento estacionaria, s, cuando la fuerza termodinámica, F, se equilibra con la viscosa. La velocidad de desplazamiento es proporcional a la fuerza termodinámica, $s \propto F$. Sin embargo, el flujo, J, es proporcional a la velocidad de desplazamiento y la fuerza termodinámica es proporcional al gradiente de concentración, dc/dx. La cadena de proporcionalidades ($J \propto s$, $s \propto F$ y $F \propto dc/dx$) implica que $J \propto dc/dx$, que es el enunciado de la ley de Fick.

(b) La relación de Einstein

La ley de Fick se puede escribir[8]

$$J = -D\frac{dc}{dx} \tag{66}$$

En esta expresión D es el coeficiente de difusión y dc/dx es la variación de la concentración molar. El flujo está relacionado con la velocidad de desplazamiento según

$$J = sc \tag{67}$$

Esta relación se deduce a partir de un argumento utilizado en diversas ocasiones. Todas las partículas situadas a una distancia $s\Delta t$ y por tanto en un volumen $s\Delta tA$, pueden atravesar la superficie imaginaria de área A en un Δt, luego la cantidad de sustancia que puede pasar a través de la superficie en el intervalo de tiempo es $s\Delta tAc$. Por tanto,

$$sc = -D\frac{dc}{dx}$$

Si ahora se expresa dc/dx en función de F utilizando la Ec. 65, se obtiene

$$sc = -\frac{D}{c}\frac{dc}{dx} = \frac{DF}{RT} \tag{68}$$

8 Esta expresión se deriva de la Ec. 8 dividiendo ambas partes por el número de Avogadro, que convierte número en cantidad (número de moles).

Una vez conocidos la fuerza efectiva y el coeficiente de difusión, D, se puede calcular la velocidad de desplazamiento de las partículas (y viceversa), sea cual sea el origen de la fuerza.

Existe un caso para el que ya son conocidas tanto la velocidad de desplazamiento como la fuerza efectiva que actúa sobre una partícula: un ion en disolución tiene una velocidad de desplazamiento $s = u\mathcal{E}$ cuando experimenta una fuerza $ez\mathcal{E}$ provocada por un campo eléctrico de intensidad $\mathcal{E}$. Sustituyendo estos valores en la Ec. 68 se obtiene

$$u\mathcal{E} = \frac{zF\mathcal{E}D}{RT}$$

y por tanto

$$u = \frac{zFD}{RT} \qquad (69)$$

Reordenando esta ecuación se obtiene un resultado muy importante conocido como **relación de Einstein** entre el coeficiente de difusión y la movilidad iónica:

$$D = \frac{uRT}{zF} \qquad (70)^\circ$$

Con el valor típico de $u = 5 \times 10^{-8}$ m^2 s^{-1} V^{-1}, se obtiene $D \approx 1 \times 10^{-9}$ m^2 s^{-1} a 25°C como valor usual del coeficiente de difusión de un ion en agua.

(d) La ecuación de Nernst-Einstein

La relación de Einstein proporciona el enlace entre la conductividad molar de un electrolito y los coeficientes de difusión de sus iones. A partir de las Ecs. 46 y 70 se obtiene

$$\lambda = zuF = \frac{z^2DF^2}{RT} \qquad (71)^\circ$$

para cada tipo de ion. Luego, sabiendo que $\Lambda_m^\circ = v_+\lambda_+ + v_-\lambda_-$, la conductividad molar límite es

$$\Lambda_m^\circ = (v_+z_+^2D_+ + v_-z_-^2D_-)\frac{F^2}{RT} \qquad (72)^\circ$$

que es la **ecuación de Nernst-Einstein**. Una de las aplicaciones de esta ecuación es la determinación de coeficientes de difusión a partir de medidas de conductividad, o bien la predicción de valores de conductividad utilizando modelos de difusión iónica (se verá posteriormente).

(e) La ecuación de Stokes-Einstein

Las ecuaciones 45 ($u = ez/f$) y 70 relacionan la movilidad de un ion con la fuerza de fricción y el coeficiente de difusión, respectivamente. Las dos expresiones se pueden combinar para conducir a la **ecuación de Stokes-Einstein**:

$$D = \frac{kT}{f} \qquad (73)$$

Si la fuerza de fricción está descrita por la ley de Stokes, se puede obtener una relación entre el coeficiente de difusión y la viscosidad del medio:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a} \qquad (74)$$

Un hecho importante de la Ec. 73 (y de su caso particular, Ec. 74) es que no hace referencia a la carga de las especies que difunden, de manera que también será aplicable en el límite de especies de carga infinitamente pequeña, o sea, moléculas neutras. Por tanto, se pueden utilizar medidas de viscosidad para estimar los coeficientes de difusión de especies eléctricamente neutras en disolución (Tabla 24.7). Sin embargo, no debe olvidarse que en ambas ecuaciones se ha supuesto que la fuerza viscosa es proporcional a la velocidad.

Tabla 24.7* Coeficientes de difusión a 298 K, $D/(10^{-9}$ m^2 s$^{-1})$

H^+ en agua	9.31
I_2 en hexano	4.05
Na^+ en agua	1.33
Sacarosa en agua	0.522

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos.*

Ejemplo 24.6 Interpretación de la movilidad de un ion

Utilizar el valor experimental de la movilidad para determinar el coeficiente de difusión, la conductividad molar límite y el radio hidrodinámico de un ion sulfato en disolución acuosa.

Método El punto de partida es la movilidad del ion (Tabla 24.5). El coeficiente de difusión se puede determinar a partir de la relación de Einstein, Ec. 70, y la movilidad iónica está relacionada con la conductividad por la Ec. 46. Para estimar el radio hidrodinámico del ion a utilizar la relación de Stokes-Einstein para hallar f y la ley de Stokes para relacionar f con a.

Respuesta Según la Tabla 24.5 la movilidad del ion SO_4^{2-} es 8.29×10^{-8} m^2 s^{-1} V^{-1}. Utilizando la Ec. 70,

$$D = \frac{uRT}{zF} = 1.1 \times 10^{-9}\ \text{m}^2\ \text{s}^{-1}$$

De la Ec. 46 se obtiene

$$\lambda = zuF = 16\ \text{mS m}^2\ \text{mol}^{-1}$$

Finalmente, a partir de $f = 6\pi\eta a$ y utilizando para la viscosidad del agua (Tabla 24.3) el valor de 1.00 cP (o 1.00×10^{-3} kg m^{-1} s^{-1}):

$$a = \frac{kT}{6\pi\eta D} = 200\ \text{pm}$$

Comentario La longitud de enlace del SO_4^{2-} es de 144 pm, de manera que el radio calculado es plausible y coherente con un bajo grado de hidratación.

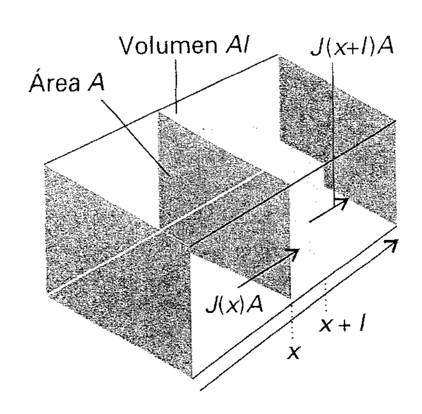
Autoevaluación 24.6 Repetir los cálculos para el ion NH_4^+.

[1.96×10^{-9} m^2 s^{-1}, 7.4 mS m^2 mol^{-1}, 110 pm]

Las medidas de conductividad proporcionan el soporte experimental de las relaciones derivadas anteriormente. En particular, la **regla de Walden** es la observación empírica de que el producto $\eta\Lambda_m$ es aproximadamente constante para el mismo ion en distintos disolventes. Dado que $\Lambda_m \propto D$ y se acaba de ver que $D \propto 1/\eta$, se puede deducir que $\Lambda_m \propto 1/\eta$, como indica la regla de Walden. Sin embargo, la utilidad de la regla se ve limitada por el efecto de la solvatación, ya que diferentes disolventes solvatan de forma distinta al mismo ion y cambian a la vez la viscosidad y el radio hidrodinámico.

24.11 La ecuación de difusión

A continuación se analizarán los procesos de difusión dependientes del tiempo, interesándonos particularmente en la dispersión de las inhomogeneidades con el tiempo. Un ejemplo lo constituye la temperatura de una barra metálica que se ha calentado por un extremo: si se elimina la fuente de calor, la barra tiende gradualmente a un estado de temperatura uniforme mientras que, si se mantiene la fuente y la barra puede irradiar, tiende a un estado estacionario de temperatura no uniforme. Otro ejemplo (más importante para el químico) es la distribución de concentración en un disolvente al que se añade un soluto. Nos centraremos en la difusión de las partículas, aunque argumentos similares se pueden aplicar a la difusión de otras propiedades físicas, tales como la temperatura. El objetivo es encontrar una expresión para la velocidad de cambio de concentración de partículas en una zona no homogénea.



24.23 El flujo neto en una zona es la diferencia entre el flujo que entra desde la zona de alta concentración (a la izquierda) y el que sale hacia la zona de baja concentración (a la derecha).

La expresión central en esta sección es la **ecuación de difusión**,[9] que relaciona la velocidad de cambio de la concentración en un punto con la variación espacial de la concentración en ese punto:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{75}$$

Justificación 24.8

Considerar una zona delgada de área A que se extiende desde x hasta $x + l$ (Fig. 24.23). La concentración en x en el instante t es c. El número de partículas que entran en la superficie en el intervalo infinitesimal dt es $JAdt$, de manera que el aumento de concentración en el interior de la zona (que tiene un volumen Al) debido al flujo procedente de la izquierda es

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{JAdt}{Aldt} = \frac{J}{l}$$

Existe también un flujo de salida a través de la cara derecha, J', y la velocidad de cambio de concentración debida a este flujo es

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{J'Adt}{Aldt} = -\frac{J'}{l}$$

Por tanto, la variación neta de la concentración es

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{J - J'}{l}$$

Cada flujo es proporcional al gradiente de concentración en la zona, de manera que, utilizando la ley de Fick,

$$J - J' = -D\frac{\partial c}{\partial x} + D\frac{\partial c'}{\partial x} = -D\frac{\partial c}{\partial x} + D\frac{\partial}{\partial x}\left\{c + \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)l\right\}$$

$$= Dl\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Sustituyendo esta relación en la expresión para la velocidad de cambio de concentración, se obtiene la Ec. 75.

(a) La importancia de la ecuación de difusión

La ecuación de difusión muestra que la velocidad de cambio de la concentración es proporcional a la curvatura (más exactamente, la segunda derivada) de la concentración con respecto a la distancia. Si la concentración cambia bruscamente de un punto a otro (si la distribución es muy escalonada), la concentración varía rápidamente con el tiempo, mientras que si la curvatura es cero, la concentración es constante en el tiempo. Si la concentración disminuye linealmente con la distancia la variación es constante en cada punto porque el flujo de partículas de entrada se equilibra con el flujo de salida.

La ecuación de difusión se puede entender como la formulación matemática de la idea intuitiva de que existe una tendencia natural a que en una distribución desaparezcan los cambios bruscos. En resumidas cuentas: la naturaleza aborrece los cambios bruscos.

(b) Difusión con convección

El transporte de partículas originado por el movimiento de una corriente de fluido se denomina **convección**. Si de momento se ignora la difusión, el flujo de partículas a través de

9 Esta ecuación era conocida tiempos atrás como la segunda ley de Fick.

una superficie de área A en un intervalo Δt cuando el fluido se mueve a una velocidad v se puede calcular de la manera utilizada repetidas veces en secciones precedentes (contando el número de partículas comprendidas en una distancia $v\Delta t$), y es

$$J = \frac{cAv\Delta t}{A\Delta t} = cv \tag{76}$$

Este J es el **flujo convectivo**. Con el mismo argumento utilizado antes, la velocidad de cambio de la concentración en una zona de grosor l y de área A es:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{J - J'}{l} = \left\{c - \left[c + \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)l\right]\right\}\frac{v}{l} = -v\frac{\partial c}{\partial x} \tag{77}$$

(Se ha supuesto que la velocidad no depende de la posición.)

Cuando difusión y convección tienen lugar simultáneamente, el cambio total de concentración en una zona vendrá dado por la suma de los dos efectos y la **ecuación generalizada de la difusión** resultante es

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v\frac{\partial c}{\partial x} \tag{78}$$

Un refinamiento adicional, que es importante en química, es la posibilidad de que el cambio de concentración sea debido a una reacción química. Si se incorpora este aspecto a la Ec. 78 (Sección 27.3), se obtiene una potente ecuación diferencial que permite analizar sistemas reaccionantes con difusión y convección y que es la base del diseño de reactores en la industria química y de la utilización de recursos en las células vivas.

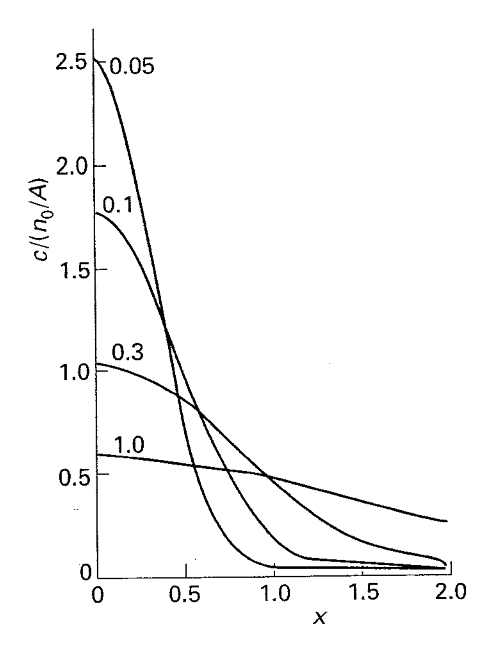
(c) Soluciones de la ecuación

La ecuación de difusión, Ec. 75, es una ecuación diferencial de segundo orden con respecto a la distancia y de primer orden respecto al tiempo. Por tanto, para resolverla se deben especificar dos condiciones de contorno para la dependencia espacial y una condición inicial para la dependencia con el tiempo.

Como ejemplo, consideremos un disolvente en el que el soluto está inicialmente sobre una superficie del recipiente (por ejemplo, una capa de azúcar en el fondo de un vaso de agua). La condición inicial respecto al tiempo es que a $t = 0$ todas las N_0 partículas están concentradas en el plano yz (de área A) en $x = 0$. Las dos condiciones espaciales derivan de dos requisitos: (1) la concentración debe ser finita en cualquier punto y (2) la cantidad total (número de moles) de partículas debe ser siempre n_0 ($n_0 = N_0/N_A$). Estos requisitos implican que el flujo de partículas es nulo en las superficies inferior y superior del recipiente. Bajo estas condiciones se deduce

$$c(x, t) = \frac{n_0}{A(\pi Dt)^{1/2}}\, e^{-x^2/4Dt} \tag{79}$$

como se puede comprobar por sustitución directa. La Figura 24.24 muestra la forma de la distribución de concentración a diferentes tiempos, viéndose claramente que la concentración tiende a ser uniforme.



24.24 Perfiles de concentración en un plano a partir del que un soluto difunde. Las curvas son representaciones de la Ec. 79. Las unidades de Dt y x son arbitrarias, pero están relacionadas de manera que Dt/x^2 sea adimensional. Por ejemplo, si x está en metros, Dt estará en metros^2, por tanto, para $D = 10^{-9}$ m^2 s^{-1}, $Dt = 0.1$ corresponde a $t = 10^4$ s.

Se obtiene otro resultado útil para el caso de una concentración de soluto localizada en un disolvente tridimensional (un terrón de azúcar suspendido en un vaso de agua). La distribución de la concentración tiene simetría esférica, siendo a una distancia r

$$c(r, t) = \frac{n_0}{8(\pi Dt)^{3/2}}\, e^{-r^2/4Dt} \tag{80}$$

Se podrían considerar otras situaciones químicas (y físicas) interesantes, pero las soluciones son más complejas.

(d) Medida de los coeficientes de difusión

Las soluciones de la ecuación de difusión son útiles para las determinaciones experimentales de los coeficientes de difusión. En la **técnica capilar**, un tubo capilar abierto por los dos extremos y que contiene una disolución se sumerge en una gran cantidad de disolvente bien agitado y se mide el cambio de concentración en el tubo a diferentes tiempos. El soluto difunde por la parte abierta del capilar a una velocidad que se puede calcular resolviendo la ecuación de difusión con las condiciones de contorno apropiadas y, por tanto, se puede calcular D. En la **técnica del diafragma**, la difusión tiene lugar a través de los poros capilares de un diafragma de vidrio sinterizado que separa la disolución del disolvente, ambos bien agitados. Se controlan las concentraciones y se relacionan con las soluciones de la ecuación de difusión correspondientes a esta disposición.

24.12 Probabilidades de difusión

Las soluciones de la ecuación de difusión se pueden utilizar para predecir la concentración de partículas (o el valor de alguna propiedad física como la temperatura en un sistema no uniforme) en un determinado punto. También se pueden utilizar para calcular la distancia neta a la que difunden las partículas en un determinado tiempo.

Ejemplo 24.7 Cálculo de la distancia neta de difusión

Calcular la distancia neta recorrida en promedio por las partículas en un tiempo t, si difunden en un medio con un coeficiente de difusión D.

Método Hay que calcular la probabilidad de que una partícula se halle a una determinada distancia del origen y luego el promedio ponderando cada distancia por esta probabilidad.

Respuesta El número de partículas en una zona situada a la distancia x de área A y de grosor dx es cAN_A, siendo c la concentración molar. La probabilidad de que alguna de las $N_0 = n_0 N_A$ partículas esté en esta zona es $cAN_A dx/N_0$. Si la partícula está en la zona, ha recorrido una distancia x desde el origen. Por tanto, la distancia media recorrida por todas las partículas es la suma de cada x ponderada por su probabilidad:

$$\langle x \rangle = \int_0^\infty \frac{xcAN_A}{N_0}\,dx = \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}}\int_0^\infty xe^{-x^2/4Dt}\,dx$$
$$= 2\left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2}$$

Comentario La distancia media de difusión varía según la raíz cuadrada del tiempo transcurrido. Utilizando la relación de Stokes-Einstein para el coeficiente de difusión, la distancia media recorrida por partículas de radio a en un disolvente de viscosidad η es

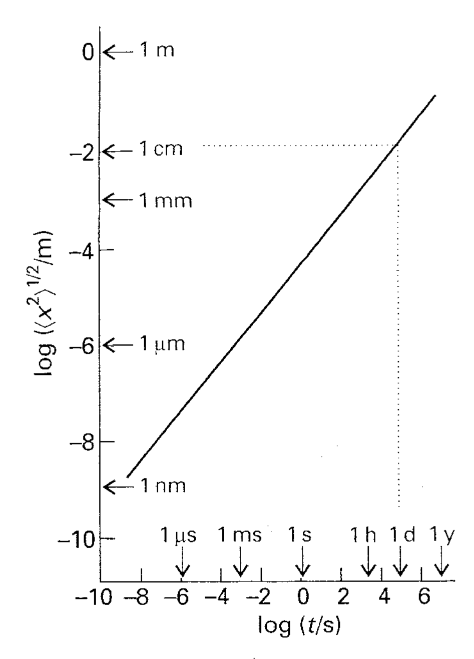
$$\langle x \rangle = \left(\frac{2kTt}{3\pi^2\eta a}\right)^{1/2}$$

Autoevaluación 24.6 Deducir una expresión para la distancia cuadrática media recorrida por partículas que difunden en un tiempo t.

$[\langle x^2\rangle^{1/2} = (2Dt)^{1/2}]$

Como se ha visto en el Ejemplo 24.7, la distancia media recorrida en un tiempo t por partículas que difunden es

$$\langle x \rangle = 2\left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2} \qquad (81)$$



24.25 Distancia cuadrática media recorrida por partículas con $D = 5 \times 10^{-10}$ m² s⁻¹. Obsérvese la gran lentitud de la difusión.

y la distancia cuadrática media recorrida en el mismo tiempo es

$$\langle x^2 \rangle^{1/2} = (2Dt)^{1/2} \tag{82}$$

Esta magnitud es una medida de la dispersión de las partículas cuando pueden difundir desde el origen en ambas direcciones (para las que $\langle x \rangle = 0$ en cualquier momento). La Figura 24.25 ilustra la distancia cuadrática media recorrida por partículas con un coeficiente de difusión usual ($D = 5 \times 10^{-10}$ m^2 s^{-1}). De lo indicado en la figura, se puede concluir que la difusión es un proceso muy lento, motivo por el que las disoluciones se agitan, para favorecer la mezcla por convección.

24.13 Visión estadística

Una visión intuitiva de la difusión es la de unas partículas que se mueven en pequeñas etapas y que gradualmente se van desplazando de su posición original. Vamos a analizar esta idea utilizando un modelo en el que las partículas pueden "saltar" una distancia λ en un tiempo τ. La distancia total recorrida por cada partícula en un tiempo t será $t\lambda/\tau$. Sin embargo, no necesariamente encontraremos la partícula a esta distancia del origen ya que la dirección de cada salto puede ser diferente, lo que obliga a considerar los cambios de dirección para calcular la distancia neta recorrida.

Si se simplifica el modelo permitiendo que las partículas sólo se muevan a lo largo de una línea recta (el eje de las x) y que en cada etapa (hacia la derecha o hacia la izquierda) recorran la misma distancia λ, se obtiene el **paseo aleatorio unidimensional**.[10] En la *Justificación 24.9* se verá que la probabilidad de que una partícula se encuentre a una distancia x del origen después de un tiempo t es:

$$P = \left(\frac{2\tau}{\pi t}\right)^{1/2} e^{-x^2\tau/2t\lambda^2} \tag{83}$$

Justificación 24.9

Considerar un paseo aleatorio unidimensional en el que en cada etapa se recorre una distancia λ hacia la derecha o hacia la izquierda. La distancia neta recorrida después de N etapas es la diferencia entre el número de pasos hacia la derecha (N_D) y hacia la izquierda (N_I) que será $(N_D - N_I)\lambda$. Denominaremos $n = N_D - N_I$ y el número total de etapas $N = N_D + N_I$.

El número de maneras de realizar un paso recorriendo una distancia neta $n\lambda$ es el número de maneras de hacer N_D pasos hacia la derecha y N_I pasos hacia la izquierda y viene dado por el coeficiente binomial

$$W = \frac{N!}{N_I! N_D!} = \frac{N!}{\{\frac{1}{2}(N+n)\}!\{\frac{1}{2}(N-n)\}!}$$

La probabilidad de que la distancia neta recorrida sea $n\lambda$ es

$$P = \frac{\text{número de recorridos con } N_D \text{ pasos hacia la derecha}}{\text{número total de pasos}}$$

$$= \frac{W}{2^N} = \frac{N!}{\{\frac{1}{2}(N+n)\}!\{\frac{1}{2}(N-n)\}!2^N}$$

Utilizando la aproximación de Stirling (Sección 19.1a) en la forma

$$\ln x! \approx \ln (2\pi)^{1/2} + (x + \tfrac{1}{2}) \ln x - x$$

se obtiene (después de bastante álgebra)

10 El mismo modelo se utilizó para el ovillo aleatorio unidimensional en la Sección 23.6.

$$\ln P = \ln\left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} - \tfrac{1}{2}(N+n+1)\ln\left(1+\frac{n}{N}\right) - \tfrac{1}{2}(N-n+1)\ln\left(1-\frac{n}{N}\right)$$

Para distancias netas pequeñas ($n \ll N$) se puede usar la aproximación $\ln(1 \pm x) \approx \pm x - \tfrac{1}{2}x^2$, para obtener

$$\ln P \approx \ln\left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} - n^2/2N$$

Sabiendo que el número de etapas recorridas en un tiempo t es $N = t/\tau$ y que la distancia neta recorrida desde el origen es $x = n\lambda$, la sustitución de estas cantidades en la expresión anterior conduce a la Ec. 83.

Las diferencias entre las Ecs. 79 y 83 surgen del hecho de que en el último cálculo las partículas pueden migrar en cualquier dirección desde el origen y sólo se pueden encontrar en puntos discretos separados por λ, en lugar de en cualquier punto de una línea continua, como se había considerado previamente. El hecho de que ambas expresiones sean tan similares se puede interpretar como que la difusión es el resultado de un gran número de etapas en direcciones aleatorias.

Se puede comparar el coeficiente de difusión D con la longitud de cada paso λ y la velocidad a la que tiene lugar. Así, comparando los dos exponentes de las Ecs. 79 y 83 se obtiene la **ecuación de Einstein-Smoluchowski**:

$$D = \frac{\lambda^2}{2\tau} \qquad (84)$$

Ilustración

Supóngase que el ion SO_4^{2-} "salta" una distancia igual a su diámetro cada vez que se mueve en una disolución acuosa. Dado que $D = 1.1 \times 10^{-9}$ m^2 s^{-1} y $a = 210$ pm (como se dedujo a partir de medidas de movilidad), a partir de $\lambda = 2a$ se obtiene que $\tau = 80$ ps. Si τ es el tiempo utilizado en cada salto, el ion realiza 1×10^{10} saltos por segundo.

La relación de Einstein-Smoluchowski es la conexión entre los detalles microscópicos del movimiento de las partículas y los parámetros macroscópicos relacionados con la difusión, como el coeficiente de difusión y, a través de la relación de Stokes-Einstein, la viscosidad. Además, nos lleva de nuevo a las propiedades de un gas ideal: si se interpreta λ/τ como c, la velocidad media de las partículas y λ como el recorrido libre medio, la ecuación de Einstein-Smoluchowski es exactamente la misma expresión que se obtuvo a partir de la teoría cinética de los gases, Ec. 11. Así, la difusión de un gas ideal es un paseo aleatorio con una longitud media de cada paso igual al recorrido libre medio.

Ideas clave

Movimiento molecular en gases
- ☐ propiedades de transporte
- ☐ difusión
- ☐ conducción térmica
- ☐ conducción eléctrica
- ☐ viscosidad
- ☐ efusión

24.1 Colisiones con paredes y superficies
- ☐ flujo de colisión (3)
- ☐ frecuencia de colisión

24.2 La velocidad de efusión
- ☐ ley de Graham de la efusión
- ☐ método de Knudsen

24.3 Migración bajo gradientes
- ☐ flujo
- ☐ ley de Fick de la difusión (6)
- ☐ coeficiente de difusión
- ☐ coeficiente de conductividad térmica
- ☐ flujo newtoniano
- ☐ coeficiente de viscosidad

24.4 Propiedades de transporte de un gas ideal
- ☐ coeficiente de difusión de un gas ideal (11)
- ☐ coeficiente de conductividad térmica de un gas ideal (16)
- ☐ viscosidad de un gas ideal (21)
- ☐ ecuación de Poiseuille (23)

Movimiento en líquidos

24.5 La estructura de los líquidos
- ☐ función de distribución radial
- ☐ orden de largo alcance
- ☐ orden de bajo alcance
- ☐ virial
- ☐ método de Montecarlo
- ☐ dinámica molecular
- ☐ mesofase
- ☐ cristal líquido
- ☐ fase esméctica
- ☐ fase nemática
- ☐ fase colestérica

24.6 Movimiento molecular en líquidos
- ☐ dispersión inesIástica de neutrones

24.7 Conductividad de disoluciones de electrolitos
- ☐ polarización
- ☐ conductancia
- ☐ conductividad (29)
- ☐ conductividad molar (30)
- ☐ electrolito fuerte
- ☐ electrolito débil
- ☐ ley de Kohlrausch (31)
- ☐ conductividad molar límite
- ☐ ley de la migración independiente de los iones (32)
- ☐ grado de ionización (36)
- ☐ ley de dilución de Ostwald (39)

24.8 Las movilidades de los iones
- ☐ velocidad de desplazamiento (43)
- ☐ radio hidrodinámico (Stokes)
- ☐ mecanismo de Grotthuss
- ☐ movilidad de un ion (44)
- ☐ movilidad y conductividad (46)
- ☐ número de transporte (50)
- ☐ número de transporte límite
- ☐ número de transporte y conductividad (55)
- ☐ método de la frontera móvil
- ☐ disolución indicadora
- ☐ disolución principal
- ☐ método de Hittorf
- ☐ pila con transporte

24.9 Conductividades e interacciones ion-ion
- ☐ efecto de relajación
- ☐ efecto electroforético
- ☐ teoría de Debye-Hückel-Onsager (59)
- ☐ relación de Green-Kubo (60)
- ☐ función de correlación

Difusión

24.10 Visión termodinámica
- ☐ fuerza termodinámica (63)
- ☐ fuerza termodinámica originada por un gradiente de concentración (65)
- ☐ relación de Einstein (70)
- ☐ ecuación de Nernst-Einstein (72)
- ☐ ecuación de Stokes-Einstein (73)
- ☐ regla de Walden

24.11 La ecuación de difusión
- ☐ ecuación de difusión (75)
- ☐ convección
- ☐ flujo convectivo
- ☐ ecuación de difusión generalizada (78)
- ☐ técnica capilar
- ☐ técnica del diafragma

24.12 Probabilidades de difusión
- ☐ distancia cuadrática media de migración (82)

24.13 Visión estadística
- ☐ paseo aleatorio unidimensional
- ☐ probabilidad de localización (83)
- ☐ ecuación de Einstein-Smoluchowski (84)

Lecturas adicionales

Artículos de interés general

H.G. Herz, B.M. Braun, K.J. Müller y R. Mauer, What is the physical significance of the pictures representing the Grotthuss H^+ conductance mechanism? *J. Chem. Educ.* **64**, 777 (1987).

N. Agmon, The Grotthuss mechanism. *Chem. Phys. Letts.* **244**, 456 (1995).

B.L. Earl, Confusion in the expressions for transport coefficients. *J. Chem. Educ.* **66**, 147 (1989).

T. Kenney, Graham's law: defining gas velocities. *J. Chem. Educ.* **67**, 871 (1990).

B.J. Alder y A.J. Ladd, Simulation by molecular dynamics. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **18**, 281. VCH, New York (1997).

J.D. Lister y R. Shashidhar, Structure of liquid crystals. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **8**, 515. VCH, New York (1994).

N.E. Cusack, Structure of simple liquids. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L Trigg), **8**, 533. VCH, New York (1994).

D.G. Leaist, Diffusion and ionic conduction in liquids. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **5**, 661. VCH, New York (1993).

Textos y fuentes de datos e información

P.J. Collings, *Liquid crystals: Nature's delicate phase of matter.* Wiley, New York (1991).

G.A. Krestov, *et al., Ionic salvation.* Ellis Horwood/Prentice-Hall, Hemel Hempstead (1993).

W. Kauzmann, *Kinetic theory of gases.* Addison-Wesley, Reading (1966).

J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss y R.B. Bird, *The molecular theory of gases and liquids.* Wiley, New York (1954).

D. Tabor, *Gases, liquids, and solids.* Cambridge University Press (1979).

A.J. Walton, *Three phase of matter.* Oxford University Press (1983).

R,B, Bird, W.E. Stewart y E.N. Lightfoot, *Transport phenomena.* Wiley, New York (1960).

M. Spiro, Determination of transference numbers. En *Techniques of chemistry* (ed. A. Weissberger y B.W. Rossiter), **2A**, 205. Wiley-Interscience, New York (1971).

A.J. Bard y L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications.* Wiley, New York (1980).

P.J. Dunlop, B.J. Steel y J.E. Lane, Experimental methods for studying diffusion in liquids, gases, and solids. En *Techniques of chemistry* (ed. A. Weissberger and B.W. Rossiter), 4, 205. Wiley-Interscience, New York (1972).

J. Crank, *The mathematics of diffusion*. Clarendon Press, Oxford (1975).

J.S. Rowlinson y F.L. Swinton, *Liquids and liquid mixtures*. Butterworth, London (1982).

J.N. Murrell y A.D. Jenkins, *Properties of liquids and solutions*. Wiley-Interscience, New York (1994).

A.R. Leach, *Molecular modelling: principles and applications*. Longman, Harlow (1996).

D. Frenkel y B. Smit, *Understanding molecular simulation*. Academic Press, San Diego (1996).

M.P. Allen y D. Tildesley, *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press, Oxford (1986).

Ejercicios

24.1 (a) Se coloca una superficie sólida de dimensiones 2.5 mm × 3.0 mm en argón gas a 90 Pa y 500 K. ¿Cuántas veces colisionan los átomos de Ar con esta superficie en 15 s?

24.1 (b) Se coloca una superficie sólida de dimensiones 3.5 mm × 4.0 cm en helio gas a 111 Pa y 1500 K. ¿Cuántas veces colisionan los átomos de He con esta superficie en 10 s?

24.2 (a) Una celda de efusión tiene un orificio de 2.50 mm de diámetro. Si la masa molar del sólido en la celda es de 260 g mol^{-1} y su presión de vapor es de 0.835 Pa a 400 K, ¿en qué cantidad disminuirá la masa de sólido después de 2.00 h?

24.2 (b) Una celda de efusión tiene un orificio de 3.00 mm de diámetro. Si la masa molar del sólido en la celda es de 300 g mol^{-1} y su presión de vapor es de 0.224 Pa a 450 K, ¿en qué cantidad disminuirá la masa de sólido después de 24.00 h?

24.3 (a) Calcular el flujo de energía provocado por un gradiente de temperatura de 2.5 K m^{-1} en una muestra de argón en la que la temperatura media es de 273 K.

24.3 (b) Calcular el flujo de energía provocado por un gradiente de temperatura de 3.5 K m^{-1} en una muestra de hidrógeno en la que la temperatura media es de 260 K.

24.4 (a) Utilizar el valor experimental de la conductividad térmica del neón (Tabla 24.1) para estimar la sección de colisión de los átomos de Ne a 273 K.

24.4 (b) Utilizar el valor experimental de la conductividad térmica del nitrógeno (Tabla 24.1) para estimar la sección de colisión de las moléculas de N_2 a 298 K.

24.5 (a) En una ventana con doble cristal, las dos láminas están separadas 5.0 cm. ¿Cuál es la velocidad de transferencia de calor por conducción desde la habitación caliente (25°C) hacia el exterior frío (-10°C) a través de una ventana de 1.0 m^2? ¿Qué potencia calorífica se requiere para mantener la temperatura interior?

24.5 (b) Dos láminas de cobre de 1.50 m^2 están separadas 10.0 cm. ¿Cuál es la velocidad de transferencia de calor por conducción desde la lámina caliente (50°C) a la fría (-10°C)? ¿Cuál es la velocidad de pérdida de calor?

24.6 (a) Un manómetro está conectado a un bulbo que contiene dióxido de carbono bajo una ligera presión. Se permite escapar el gas por un pequeño orificio, de manera que el manómetro tarda 52 s en bajar la columna desde 75 cm hasta 50 cm. Si la experiencia se repite utilizando nitrógeno (M = 28.01 g mol^{-1}), la misma caída tarda 42 s. Calcular la masa molar del dióxido de carbono.

24.6 (b) Un manómetro está conectado a un bulbo que contiene nitrógeno bajo una ligera presión. Se permite escapar el gas por un pequeño orificio, de manera que el manómetro tarda 18.5 s en bajar la columna desde 65.1 cm hasta 42.1 cm. Si la experiencia se repite utilizando fluorocarbono gas, la misma caída tarda 82.3 s. Calcular la masa molar del fluorocarbono.

24.7 (a) Un vehículo espacial de 3.0 m^3 de volumen interno es golpeado por un meteorito que le produce un orificio de 0.10 mm de radio. Si la presión interior de oxígeno era inicialmente de 80 kPa a 298 K, ¿cuánto tardará la presión en caer a 70 kPa?

24.7 (b) Se golpea un recipiente de 22.0 m^3 de volumen interno produciéndole un orificio de 0.050 mm de radio. Si la presión interior de nitrógeno era inicialmente de 122 kPa a 293 K, ¿cuánto tardará la presión en caer a 105 kPa?

24.8 (a) Utilizar el valor experimental del coeficiente de viscosidad del neón (Tabla 24.1) para estimar la sección de colisión de las moléculas a 273 K.

24.8 (b) Utilizar el valor experimental del coeficiente de viscosidad del nitrógeno (Tabla 24.1) para estimar la sección de colisión de las moléculas a 273 K.

24.9 (a) Calcular la presión de entrada necesaria para mantener una velocidad de flujo de nitrógeno de 9.5 × 10^5 L h^{-1} a 293 K, si el gas pasa por una tubería de 8.50 m y 1.00 cm de diámetro. La presión de salida del gas es de 1.00 bar y el volumen se mide a esta misma presión.

24.9 (b) Calcular la presión de entrada necesaria para mantener una velocidad de flujo de nitrógeno de 8.70 cm^3 s^{-1} a 300 K, si el gas pasa por una tubería de 10.5 m y 15 mm de diámetro. La presión de salida del gas es de 1.00 bar y el volumen se mide a esta misma presión.

24.10 (a) Calcular la viscosidad del aire a (a) 273 K, (b) 298 K (c) 1000 K. Considerar $\sigma \approx 0.40$ nm^2. (Los valores experimentales son 173 μP a 273 K, 182 μP a 20°C y 394 μP a 600°C.)

24.10 (b) Calcular la viscosidad del benceno gaseoso a (a) 273 K, (b) 298 K (c) 1000 K. Considerar $\sigma \approx 0.88$ nm^2.

24.11 (a) Calcular las conductividades térmicas de (a) argón, (b) helio a 300 K y 1.0 mbar. Cada gas está confinado en un recipiente cúbico de 10 cm de lado, estando una pared a 310 K y la opuesta a 295 K. ¿Cuál es la velocidad del flujo de energía en forma de calor de una pared a otra en cada caso?

24.11 (b) Calcular las conductividades térmicas de (a) neón, (b) nitrógeno a 300 K y 15 mbar. Cada gas está confinado en un recipiente cúbico de 15 cm de lado, estando una pared a 305 K y la opuesta a 295 K. ¿Cuál es la velocidad del flujo de energía en forma de calor de una pared a otra en cada caso?

24.12 (a) La viscosidad del dióxido de carbono se midió comparando su velocidad de flujo a través de un tubo largo y estrecho (utilizando la ecuación de Poiseuille) con la del argón. Para la misma diferencia de presiones, el mismo volumen de dióxido de carbono pasó a través del tubo en 55 s mientras que el argón necesitó 83 s. La viscosidad del argón a 25°C es de 208 μP; ¿cuál es la viscosidad del dióxido de carbono? Estimar el diámetro molecular del dióxido de carbono.

24.12 (b) La viscosidad de un clorofluorocarbono (CFC) se midió comparando su velocidad de flujo a través de un tubo largo y estrecho (utilizando la ecuación de Poiseuille) con la del argón. Para la misma diferencia de presiones, el mismo volumen de CFC pasó a través del tubo en 72.0 s mientras que el argón necesitó 18.0 s. La viscosidad del argón a 25°C es de 208 μP; ¿cuál es la viscosidad del clorofluorocarbono? Estimar el diámetro molecular del CFC, considerando $M = 200$ g mol^{-1}.

24.13 (a) Calcular la conductividad térmica del argón ($C_{V,m} = 12.5$ J K^{-1} mol^{-1}, $\sigma = 0.36$ nm^2) a temperatura ambiente (20°C).

24.13 (b) Calcular la conductividad térmica del nitrógeno ($C_{V,m} = 20.8$ J K^{-1} mol^{-1}, $\sigma = 0.43$ nm^2) a temperatura ambiente (20°C).

24.14 (a) Calcular el coeficiente de difusión del argón a 25°C y a (a) 1.00 Pa, (b) 100 kPa, (c) 10.0 MPa. Si en una tubería se establece un gradiente de presión de 0.10 atm cm^{-1}, ¿cuál es el flujo de gas debido a la difusión?

24.14 (b) Calcular el coeficiente de difusión del N a 25°C y a (a) 10.0 Pa, (b) 100 kPa, (c) 15.0 MPa. Si en una tubería se establece un gradiente de presión de 0.20 bar m^{-1}, ¿cuál es el flujo de gas debido a la difusión?

24.15 (a) La movilidad del ion cloruro en disolución acuosa a 25°C es de 7.91×10^{-8} m^2 s^{-1} V^{-1}. Calcular su conductividad molar.

24.15 (b) La movilidad del ion acetato en disolución acuosa a 25°C es de 4.24×10^{-8} m^2 s^{-1} V^{-1}. Calcular su conductividad molar.

24.16 (a) La movilidad del Rb^+ en disolución acuosa a 25°C es de 7.92×10^{-8} m^2 s^{-1} V^{-1}. La diferencia de potencial entre dos electrodos sumergidos en la disolución es de 35. 0 V. Si los electrodos están separados 8.00 mm, ¿cuál es la velocidad de desplazamiento del ion Rb^+?

24.16 (b) La movilidad del Li^+ en disolución acuosa a 25°C es de 4.01×10^{-8} m^2 s^{-1} V^{-1}. La diferencia de potencial entre dos electrodos sumergidos en la disolución es de 12. 0 V. Si los electrodos están separados 1.00 cm, ¿cuál es la velocidad de desplazamiento del ion?

24.17 (a) ¿Qué fracción de la intensidad total es transportada por el Li^+ cuando se hace pasar corriente a través de una disolución de LiBr a 25°C?

24.17 (b) ¿Qué fracción de la intensidad total es transportada por el Cl^- cuando se hace pasar corriente a través de una disolución de NaCl a 25°C?

24.18 (a) Las conductividades molares límite a 25°C del KCl, KNO_3 y $AgNO_3$ son 14.99 mS m^2 mol^{-1}, 14.50 mS m^2 mol^{-1} y 13.34 mS m^2 mol^{-1}, respectivamente. ¿Cuál es la conductividad molar límite del AgCl a esta temperatura?

24.18 (b) Las conductividades molares límite a 25°C del NaI, $NaCH_3CO_2$ y $Mg(CH_3CO_2)_2$ son 12.69 mS m^2 mol^{-1}, 9.10 mS m^2 mol^{-1} y 18.78 mS m^2 mol^{-1}, respectivamente. ¿Cuál es la conductividad molar límite del MgI_2 a esta temperatura?

24.19 (a) Las conductividades molares iónicas a 25°C del Li^+, Na^+ y K^+ son 3.87 mS m^2 mol^{-1}, 5.01 mS m^2 mol^{-1} y 7.35 mS m^2 mol^{-1}, respectivamente. ¿Cuáles son sus movilidades?

24.19 (b) Las conductividades molares iónicas a 25°C del F^-, Cl^- y Br^- son 5.54 mS m^2 mol^{-1}, 7.635 mS m^2 mol^{-1} y 7.81 mS m^2 mol^{-1}, respectivamente. ¿Cuáles son sus movilidades?

24.20 (a) La movilidad iónica del NO_3^- en disolución acuosa a 25°C es de 7.40×10^{-8} m^2 s^{-1} V^{-1}. Calcular su coeficiente de difusión en agua a esta temperatura.

24.20 (b) La movilidad iónica del $CH_3CO_2^-$ en disolución acuosa a 25°C es de 4.24×10^{-8} m^2 s^{-1} V^{-1}. Calcular su coeficiente de difusión en agua a esta temperatura.

24.21 (a) El coeficiente de difusión del CCl_4 en heptano a 25°C es de 3.17×10^{-9} m^2 s^{-1}. Estimar el tiempo necesario para que una molécula de CCl_4 realice un desplazamiento cuadrático medio de 5.0 mm.

24.21 (b) El coeficiente de difusión del I_2 en hexano a 25°C es de 4.05×10^{-9} m^2 s^{-1}. Estimar el tiempo necesario para que una molécula de yodo realice un desplazamiento cuadrático medio de 1.0 cm.

24.22 (a) Estimar el radio efectivo de una molécula de sacarosa en agua a 25°C sabiendo que su coeficiente de difusión es 5.2×10^{-10} m^2 s^{-1} y que su viscosidad en agua es de 1.00 cP.

24.22 (b) Estimar el radio efectivo de una molécula de glicina en agua a 25°C sabiendo que su coeficiente de difusión es 1.055×10^{-9} m^2 s^{-1} y que su viscosidad en agua es de 1.00 cP.

24.23 (a) El coeficiente de difusión de una molécula de yodo en benceno es 2.13×10^{-9} m^2 s^{-1}. ¿Cuánto tiempo podrá tardar una molécula

en saltar la distancia correspondiente a un diámetro molecular (equivalente, aproximadamente, al salto fundamental en un movimiento de traslación)?

24.23 (b) El coeficiente de difusión de una molécula de CCl_4 en heptano es 3.17×10^{-9} m^2 s^{-1} y su viscosidad es 0.387 kg m^{-1} s^{-1}. ¿Cuánto tarda una molécula en saltar la distancia correspondiente a un diámetro molecular (aproximadamente el salto fundamental en un movimiento de traslación)?

24.24 (a) ¿Cuál es la distancia cuadrática media recorrida por una molécula de yodo en benceno a 25°C en 1.0 s?

24.24 (b) ¿Cuál es la distancia cuadrática media recorrida por una molécula de sacarosa en agua a 25°C en 1.0 s?

24.25 (a) ¿Cuánto tiempo, en promedio, tardan las moléculas del Ejercicio 24.24a en llegar a un punto situado a (a) 1.0 mm, (b) 1.0 cm de su punto de partida?

24.25 (b) El coeficiente de difusión de una molécula de una clase particular de t-RNA es $D = 1.0 \times 10^{-11}$ m^2 s^{-1} en el medio interno de una célula. ¿Cuánto tardan las moléculas generadas en el núcleo de la célula en alcanzar las paredes situadas a una distancia de 1.0 μm, correspondiente al radio de la célula?

Problemas

Problemas numéricos

24.1 Enrico Fermi, el gran científico italiano, era un especialista en realizar buenos cálculos aproximados a partir de pocos datos o ninguno. Por este motivo, tales cálculos se conocen a menudo como "cálculos de Fermi". Realizar un cálculo de Fermi para determinar cuánto tarda un virus de la gripe, de masa molar 100 kg mol^{-1} y que es transportado por el aire, en recorrer mediante difusión la distancia de 1.0 m entre dos personas que están conversando.

24.2 Calcular la relación entre las conductividades térmicas del hidrógeno gas a 300 K y a 10 K. Considerar los modos de movimiento térmicamente activos a las dos temperaturas.

24.3 En el método de Knudsen para la determinación de la presión de vapor, una muestra pesada se calienta en el interior de un recipiente en el que hay un pequeño orificio. La pérdida de masa en un determinado período de tiempo se puede relacionar con la presión de vapor a la temperatura del experimento. Si Δw es la pérdida de masa en el intervalo Δt a través de un orificio de radio R, hallar una expresión que relacione la presión de vapor, p, con Δw y Δt. Se utilizó una celda de Knudsen para determinar la presión de vapor del germanio a 1000°C, observándose que en 7200 s la masa perdida a través de un orificio de 0.50 mm de radio era de 43 μg. ¿Cuál es la presión de vapor del germanio a 1000°C? Considerar que el gas es monoatómico.

24.4 En un estudio sobre las propiedades catalíticas de una superficie de titanio es necesario mantener la superficie libre de contaminación. Calcular la frecuencia de colisión por centímetro cuadrado de superficie de las moléculas de O_2 a (a) 100 kPa, (b) 1.00 Pa a 300 K. Estimar el número de colisiones con un átomo superficial en cada segundo. Las conclusiones subrayan la importancia de trabajar a muy bajas presiones (realmente, mucho inferiores a 1 Pa) para estudiar las propiedades de una superficie no contaminada. Considerar la distancia más próxima entre vecinos de 291 pm.

24.5 El núcleo de ^{244}Bk (berkelio) produce partículas α que capturan electrones y se transforman en átomos de He. Su vida media es de 4.4 h. Una muestra de 1.0 mg se introduce en un recipiente de 1.0 cm^3 de volumen que es impermeable a la radiación α, pero que tiene un orificio de 2.0 μm de radio en una pared. ¿Cuál es la presión del helio en el recipiente a 298 K después de (a) 1.0 h, (b) 10 h?

24.6 Se diseñó un haz atómico para funcionar con (a) cadmio, (b) mercurio. La fuente es un horno mantenido a 380 K, en el que hay una rendija de 1.0 cm $\times$ 1.0 $\times$ 10^{-3} cm. La presión de vapor del cadmio a esta temperatura es de 0.13 Pa y la del mercurio de 152 kPa. ¿Cuál es la corriente atómica (número de átomos por unidad de tiempo) en los haces?

24.7 Las conductividades a menudo se miden comparando la resistencia de una celda llena de la muestra con la resistencia obtenida con una disolución patrón, tal como cloruro potásico acuoso. La conductividad del agua a 25°C es de 76 mS m^{-1} y la del KCl (aq) 0.100 M es de 1.1639 S m^{-1}. La resistencia de una celda con KCl (aq) 0.100 mol L^{-1} es de 33.21 Ω y de 300.0 Ω cuando está llena de CH_3COOH 0.100 mol L^{-1}. ¿Cuál es la conductividad molar del ácido acético a esta concentración y temperatura?

24.8 Se midieron las resistencias de una serie de disoluciones acuosas de NaCl, obtenidas por diluciones sucesivas, con una celda de constante 0.2063 cm^{-1} (la constante C de la relación $\kappa = C/R$). Los valores obtenidos son:

c/(mol L^{-1})	0.00050	0.0010	0.0050	0.010	0.020	0.050
R/Ω	3314	1669	342.1	174.1	89.08	37.14

Verificar que la conductividad molar sigue la ley de Kohlrausch y determinar la conductividad molar límite. Determinar el coeficiente κ y utilizar este valor de κ (que debería depender sólo de la naturaleza y no de la identidad de los iones) y la información $\lambda(Na^+) = 5.01$ mS m^2 mol^{-1} y $\lambda(Cl^-) = 7.68$ mS m^2 mol^{-1} para deducir (a) la conductividad molar, (b) la conductividad, (c) la resistencia que se obtendría con una disolución 0.010 mol L^{-1} de NaI (aq) a 25°C.

24.9 Después de corregir la conductividad del agua, la conductividad de una disolución saturada de AgCl a 25°C es de 0.1887 mS m^{-1}. ¿Cuál es la solubilidad del cloruro de plata a esta temperatura?

24.10 ¿Cuáles son las velocidades de desplazamiento del Li^+, Na^+ y K^+ en agua cuando se aplica una diferencia de potencial de 10 V entre los electrodos de una celda de conductividad separados 1.00 cm? ¿Cuánto tarda un ion en moverse de un electrodo al otro? Para las medidas de conductividad es normal utilizar corriente alterna: ¿cuáles son los desplazamientos de los iones en (a) centímetros, (b) diámetros de disolvente, alrededor de 300 pm, durante un semiciclo de 1.0 KHz de potencial aplicado?

24.11 Las movilidades a 25 °C del H^+ y del Cl^- en agua son 3.623×10^{-7} $m^2\ s^{-1}\ V^{-1}$ y 7.91×10^{-8} $m^2\ s^{-1}\ V^{-1}$, respectivamente. ¿Qué proporción de la corriente es transportada por los protones en una disolución de HCl (aq) 1.0 mM? ¿Qué proporción transportan cuando se añade NaCl a la disolución de manera que es también 1.0 mol L^{-1} en sal? Obsérvese que el transporte de corriente está determinado tanto por las movilidades como por la concentración.

24.12 En un experimento de frontera móvil con KCl el tubo de 4.146 mm de diámetro contiene una disolución de KCl 0,021 mol L^{-1}. Pasando una corriente estacionaria de 18.2 mA, la frontera se desplaza según los datos siguientes:

$\Delta t/s$	200	400	600	800	1000
x/mm	64	128	192	254	318

Calcular el número de transporte del K^+, su movilidad y su conductividad iónica.

24.13 El protón tiene una movilidad anormal en agua, pero ¿tendrá el mismo comportamiento en amoniaco líquido? Para investigar esta cuestión se utilizó un experimento de frontera móvil para determinar el número de transporte del NH_4^+ en amoniaco líquido (análogo al H_3O^+ en agua) a −40°C [J. Baldwin, J. Evans y J.B. Gill, *J. Chem. Soc.* A, 3389 (1971)]. Después de pasar una intensidad estacionaria de 5.000 mA durante 2500 s, la frontera entre una disolución de yoduro de mercurio(II) y yoduro amónico en amoniaco se desplazó 286.9 mm en una disolución 0.013 65 mol kg^{-1} y 92.03 mm en una disolución 0.042 55 mol kg^{-1}. Calcular el número de transporte del NH_4^+ en estas disoluciones y comentar cómo es la movilidad del protón en amoniaco líquido. El diámetro del tubo es de 4.146 mm y la densidad del amoniaco líquido es 0.682 g cm^{-3}.

24.14 Se preparó una disolución de permanganato potásico en agua a 25°C y se introdujo en un tubo horizontal de 10 cm de longitud. Al principio se observó una gradación lineal del color violeta desde la izquierda (donde la concentración era de 0.100 mol L^{-1}) hacia la derecha (donde la concentración era de 0.050 mol L^{-1}). ¿Cuáles son el signo y la magnitud de la fuerza termodinámica que actúa sobre el soluto (a) cerca de la parte izquierda del recipiente, (b) en el centro, (c) cerca de la parte derecha? En cada caso, dar la fuerza por mol y por molécula.

24.15 Estimar el coeficiente de difusión y el radio efectivo hidrodinámico de los cationes alcalinos en agua y a 25°C a partir de sus movilidades. Estimar el número aproximado de moléculas de agua que son arrastradas por los cationes. Los radios iónicos se encuentran en la Tabla 21.3.

24.16 Para determinar la movilidad de moléculas en líquidos se puede utilizar la resonancia magnética nuclear. Una serie de medidas de metano en tetracloruro de carbono mostraron que su coeficiente de difusión es de 2.05×10^{-9} $m^2\ s^{-1}$ a 0°C y 2.89×10^{-9} $m^2\ s^{-1}$ a 25°C. Deducir toda la información posible sobre la movilidad del metano en tetracloruro de carbono.

24.17 Una disolución concentrada de sacarosa de 10 g de azúcar en 5.0 cm^3 de agua, se introdujo en un tubo de 5.0 cm de diámetro. Se añadió muy cuidadosamente 1.0 L de agua sobre la disolución, sin perturbarla. Ignorar los efectos gravitacionales y considerar únicamente los procesos de difusión. Hallar las concentraciones a 5.0 cm por encima de la frontera después de (a) 10 s, (b) 1.0 año.

Problemas teóricos

24.18 Demostrar que la relación entre los números de transporte de dos cationes, t' y t'', en una mezcla depende de sus concentraciones c' y c'' y de sus movilidades u' y u''.

24.19 Confirmar que la Ec. 79 es una solución de la ecuación de difusión con un valor inicial adecuado.

24.20 La ecuación de difusión es válida cuando en el intervalo de tiempo considerado se suponen muchas etapas elementales, pero el cálculo para el paseo al azar permite analizar distribuciones para tiempos tanto cortos como largos. Utilizar la Ec. 83 para calcular la probabilidad de estar a seis pasos del origen ($x = 6\lambda$) después de (a) cuatro, (b) seis (c) doce etapas.

24.21 Escribir un programa o utilizar *software* matemático para calcular P en un paseo aleatorio unidimensional y calcular la probabilidad de estar a $x = n\lambda$ con n = 6, 10, 14, . . . , 60. Comparar el valor numérico con el analítico en el límite de un gran número de etapas. ¿Para qué valor de n la diferencia no es mayor de un 0.1 %?

Problemas adicionales propuestos por Carmen Giunta y Charles Trapp

24.22 A.K. Srivastava, R.A. Samant y S.D. Patankar [*J.Chem. Eng. Data* **41**, 431 (1996)] midieron la conductividad de distintas sales en una mezcla binaria de disolventes compuesta por agua y un disolvente dipolar aprótico, 1,3-dioxolan-2-ona (carbonato de etileno). Las conductividades obtenidas a 25°C en una disolución al 80 % en masa de 1,3-dioxolan-2-ona son:

NaI							
$c/(\text{mmol L}^{-1})$	32.02	20.28	12.06	8.64	2.85	1.24	0.83
$\Lambda_m/(\text{S cm}^2\ \text{mol}^{-1})$	50.26	51.99	54.01	55.75	57.99	58.44	58.67
KI							
$c/(\text{mmol L}^{-1})$	17.68	10.88	7.19	2.67	1.28	0.83	0.19
$\Lambda_m/(\text{S cm}^2\ \text{mol}^{-1})$	42.45	45.91	47.53	51.81	54.09	55.78	57.42

Calcular Λ_m° para el NaI y para el KI en este disolvente y λ°(Na) − λ°(K). Comparar los resultados con las cantidades análogas obtenidas en disoluciones acuosas, utilizando la Tabla 24.4 de la Sección de *datos*.

24.23 A. Fenghour, W.A. Wakeham, V. Vesovic, J.T.R. Watson, J. Millat y E. Vogel [*J. Phys. Chem. Ref. Data* **24**, 1649 (1995)] han compilado coeficientes de viscosidad para el amoniaco en fase líquida y gas. Deducir el diámetro molecular efectivo del NH_3 a partir de los siguientes coeficientes de viscosidad en fase gas: (a) $\eta = 9.08 \times 10^{-6}$ kg m^{-1} s^{-1} a 270 K y 1.00 bar; (b) $\eta = 1.749 \times 10^{-5}$ kg m^{-1} s^{-1} a 490 K y 10.0 bar.

24.24 El espacio interestelar es bastante distinto al medio gaseoso que encontramos en la Tierra. Por ejemplo, la densidad típica es de 1 átomo cm^{-3} y tal átomo suele ser H; la temperatura debida a la radiación estelar es de unos 10 000 K. Estimar el coeficiente de difusión y la conductividad térmica del H en estas condiciones. (*Comentario.* La energía se transfiere de una forma muy efectiva mediante la radiación.)

24.25 G. Bakale, K. Lacmann y W.F. Schmidt [*J. Phys. Chem.* **100**, 12477 (1996)] midieron la movilidad de los iones C_{60}^- en diversos disolventes apolares. A 22°C y en ciclohexano, la movilidad es de 1.1 cm^2 s^{-1} V^{-1}. Estimar el radio efectivo del ion C_{60}^-. La viscosidad del disolvente es 0.93×10^{-3} kg m^{-1} s^{-1}. *Comentario.* Los investigadores interpretan la diferencia sustancial entre este número y el radio de van der Waals del C_{60} neutro en función de una capa de solvatación alrededor del ion.

25 Velocidades de las reacciones químicas

Cinética química empírica

25.1 Técnicas experimentales
25.2 Velocidades de reacción
25.3 Ecuaciones de velocidad integradas
25.4 Reacciones que tienden al equilibrio
25.5 Dependencia de las velocidades de reacción con la temperatura

Interpretación de las ecuaciones de velocidad

25.6 Reacciones elementales
25.7 Reacciones elementales consecutivas
25.8 Reacciones unimoleculares

Ideas clave

Lecturas adicionales

Ejercicios

Problemas

Este capítulo es el primero de una serie en la que se estudian las velocidades de las reacciones químicas. Empieza con la definición de la velocidad de reacción y con un esbozo de las técnicas para su determinación. Los resultados de tales medidas muestran que las velocidades de reacción dependen de las concentraciones de reactivos (y de productos) siguiendo unas relaciones características, conocidas como ecuaciones de velocidad, que se expresan mediante ecuaciones diferenciales. Su solución se utiliza para predecir las concentraciones de las especies a cualquier tiempo después de iniciada la reacción. Además, la forma de las ecuaciones de velocidad también informa sobre las etapas elementales a través de las cuales tiene lugar la reacción. El objetivo principal que se plantea es establecer una ecuación de velocidad a partir de la proposición de un mecanismo y su posterior comparación con los resultados experimentales. Las etapas elementales tienen ecuaciones de velocidad sencillas que se pueden combinar introduciendo una o más aproximaciones, como son el concepto de etapa determinante de la velocidad, la concentración estacionaria de un intermedio de la reacción y la existencia de un preequilibrio.

Este capítulo introduce la **cinética química**, que trata del estudio de las velocidades de reacción, mostrando cómo se pueden medir e interpretar estas velocidades. Los capítulos posteriores desarrollan esta materia con más detalle y la aplican a casos más complejos. La velocidad de una reacción química puede depender de variables que están bajo nuestro control (presión, temperatura o presencia de un catalizador) y se puede optimizar con la elección adecuada de las condiciones experimentales. El estudio de las velocidades de reacción nos introduce también en el tratamiento de los mecanismos de reacción y su análisis como una secuencia de etapas elementales. En el Capítulo 9 se vio que el Segundo Principio justifica la dirección de un cambio espontáneo; ahora se verá por qué las reacciones químicas espontáneas tienen lugar a una velocidad finita y no de una forma instantánea.

Cinética química empírica

La primera etapa en el estudio de una reacción es el establecimiento de su estequiometría y la identificación de cualquier reacción colateral. A continuación, se obtienen los datos bási-

cos de la cinética química: las concentraciones de reactivos y de productos a distintos tiempos una vez iniciada la reacción. La velocidad de las mayoría de las reacciones es sensible a la temperatura, de manera que es necesario mantenerla constante durante el transcurso de la reacción, hecho que condiciona el diseño de los dispositivos experimentales. Por ejemplo, las reacciones en fase gas suelen tener lugar en un recipiente en contacto con un bloque metálico, mientras que en fase líquida, incluso en las reacciones de flujo, hay que utilizar un buen termostato. El estudio de reacciones a bajas temperaturas, como las que tienen lugar en el espacio interestelar, requiere un esfuerzo adicional; en estos casos se puede utilizar la expansión supersónica del gas reaccionante para conseguir temperaturas tan bajas como 10 K. En algunas ocasiones se utilizan condiciones no isotérmicas, como en el estudio de la caducidad de un producto farmacéutico caro en el que se incrementa lentamente la temperatura de una única muestra.

25.1 Técnicas experimentales

El método utilizado para medir las concentraciones depende de las especies implicadas y de la rapidez del cambio de concentración. Muchas reacciones alcanzan el equilibrio después de minutos o de horas, en cuyo caso se puede utilizar una gran variedad de técnicas para su estudio.

(a) Medida del avance de una reacción

Una reacción en la que al menos uno de sus componentes es un gas, si se trabaja a volumen constante, puede provocar un cambio en la presión total del sistema, de manera que el avance de la reacción se puede estudiar registrando los cambios de la presión con el tiempo.

Ejemplo 25.1 Medida de la variación de presión

Estimar cómo varía la presión total durante la descomposición en fase gas $2N_2O_5\,(g) \rightarrow 4NO_2\,(g) + O_2\,(g)$.

Método La presión total es proporcional al número de moléculas en fase gas (a temperatura y volumen constante y suponiendo comportamiento ideal). Por tanto, dado que cada mol de N_2O_5 genera $\frac{5}{2}$ moles de gas, es de esperar que la presión se incremente en $\frac{5}{2}$ veces su valor inicial. Para confirmar esta conclusión, expresar el avance de la reacción en función de la fracción de moléculas de N_2O_5 que han reaccionado, α.

Respuesta Sea p_0 la presión inicial y n la cantidad inicial de moléculas de N_2O_5. Cuando se ha descompuesto una fracción α de N_2O_5, las cantidades de los diversos componentes de la mezcla de reacción son:

	N_2O_5	NO_2	O_2	Total
Cantidad:	$n(1-\alpha)$	$2\alpha n$	$\frac{1}{2}\alpha n$	$n(1+\frac{3}{2}\alpha)$

Cuando $\alpha = 0$, la presión es p_0, mientras que en cualquier instante la presión total es

$$p = (1 + \tfrac{3}{2}\alpha)p_0$$

Cuando ha terminado la reacción, la presión se ha incrementado en $\frac{5}{2}$ veces su valor inicial.

Autoevaluación 25.1 Repetir los cálculos para $2NOBr\,(g) \rightarrow 2\,NO\,(g) + Br_2\,(g)$.

$[p = (1 + \frac{1}{2}\alpha)p_0]$

La espectrofotometría, la medida de la intensidad absorbida en una determinada región del espectro, es una técnica muy utilizada, siempre que alguna de las sustancias de la mezcla de reacción absorba fuertemente en una zona accesible del espectro electromagnético. Por ejemplo, el avance de la reacción

$$H_2\,(g) + Br_2\,(g) \longrightarrow 2HBr\,(g)$$

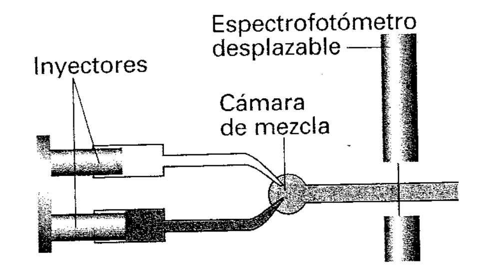
se puede seguir midiendo la absorción en el visible del bromo. La medida de conductividad eléctrica se puede utilizar si durante la reacción se produce un cambio en el número o en el tipo de los iones. Cuando una molécula neutra es reemplazada por un producto iónico se produce un cambio drástico de la conductividad, como por ejemplo en la reacción

$$(CH_3)_3CCl\,(aq) + H_2O\,(l) \longrightarrow (CH_3)_3OH\,(aq) + H^+\,(aq) + Cl^-\,(aq)$$

Si se consumen o generan protones, la reacción también se puede seguir registrando las variaciones de pH.

Otros métodos para determinar la composición incluyen la espectrometría de masas, la cromatografía de gases, la resonancia magnética nuclear o la resonancia de espín electrónico (cuando en la reacción intervienen radicales).

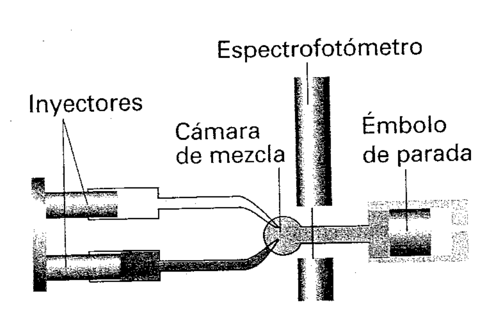
(b) Aplicación de las técnicas



25.1 Dispositivo utilizado en la técnica de flujo para estudiar velocidades de reacción. Los reactivos se inyectan en la cámara de mezcla a velocidad constante. La posición del espectrofotómetro corresponde a distintos tiempos de reacción.

En un **análisis a tiempo real**, se analiza la composición del sistema mientras la reacción va avanzando, ya sea extrayendo muestras o en la disolución completa. En el **método de extinción** se detiene la reacción después de haberla dejado transcurrir durante cierto tiempo y se analiza su composición en este momento. La extinción (de la muestra entera o de una porción) se puede conseguir enfriando repentinamente, añadiendo un gran volumen de disolvente o por la neutralización rápida de un reactivo ácido. El método sólo es adecuado para reacciones que son lo suficientemente lentas como para que haya poca reacción mientras tiene lugar la extinción de la mezcla. Muchos investigadores estudian reacciones rápidas, llamando así a las que acaban en menos de 1 s (a menudo, en mucho menos), de manera que el objetivo actual de la cinética es conseguir escalas de tiempo cada vez más cortas. Con técnicas especiales de láser hoy en día es posible observar procesos que tienen lugar un pocas décimas de femtosegundo.

En el **método de flujo** los reactivos se mezclan a medida que fluyen conjuntamente en una cámara (Fig. 25.1). La reacción continúa según van fluyendo las disoluciones completamente mezcladas por el tubo de salida, de manera que la observación de la composición en diferentes puntos del tubo es equivalente a la observación de la mezcla a distintos tiempos después de iniciada la reacción. El inconveniente de las técnicas de flujo convencionales es que se necesita un gran volumen de reactivos, hecho particularmente importante en las reacciones rápidas ya que para seguir la reacción a lo largo del tubo el flujo debe ser muy rápido. Este inconveniente se puede evitar con el **método de flujo retenido** (Fig. 25.2) que, siendo aplicable a pequeñas cantidades de muestra, resulta muy apropiado para reacciones bioquímicas y ha sido ampliamente utilizado en cinética enzimática.

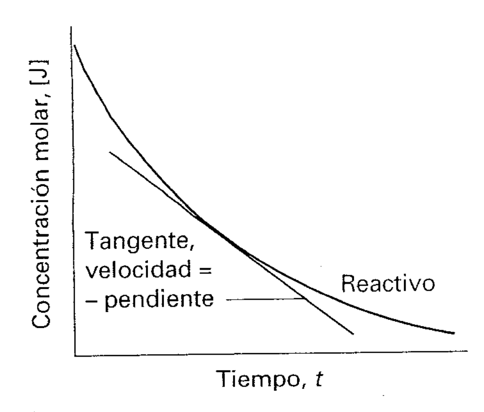


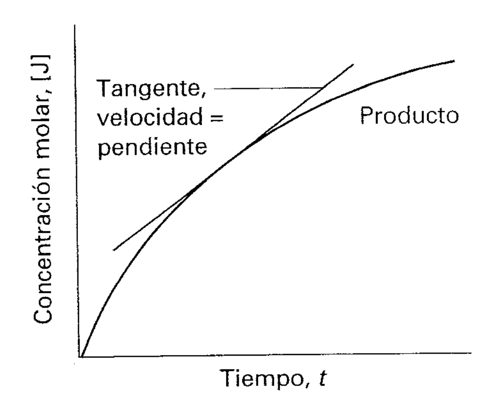
25.2 En la técnica de flujo retenido los reactivos son introducidos rápidamente en la cámara de mezcla mediante los inyectores, registrando a continuación la dependencia temporal de la concentración.

En la **fotólisis de flash** la muestra líquida o gaseosa se expone a un breve flash de luz y se registra la composición en la cámara de reacción. Actualmente se suele utilizar luz láser con un flash del orden de 10 ns, aunque se han realizado estudios con 1 ps o del orden del femtosegundo. Para estudiar la reacción se utiliza espectroscopia de absorción o de emisión, registrándose el espectro de forma electrónica a distintos tiempos después del flash.

25.2 Velocidades de reacción

Las velocidades de reacción dependen de la composición y de la temperatura de la mezcla reaccionante. En las secciones siguientes se abordarán estas observaciones de una forma más detallada.





25.3 Definición de velocidad (instantánea) como la pendiente de la tangente a la curva correspondiente a la variación de la concentración con el tiempo. Para pendientes negativas, se cambia el signo al definir la velocidad, de manera que todas las velocidades de reacción son positivas.

(a) Definición de velocidad

Consideremos una reacción de la forma A + 2B → 3C + D, de manera que en un determinado momento la concentración molar de un componente J es [J]. La **velocidad de consumo** instantánea de uno de los reactivos a un determinado tiempo es $-d[R]/dt$, siendo R, A o B; esta velocidad es una magnitud positiva (Fig. 25.3). La **velocidad de formación** de uno de los productos (C o D, y los representaremos mediante P) es $d[P]/dt$ (obsérvese el cambio de signo); esta velocidad también es positiva.

A partir de la estequiometría de la reacción A + 2B → 3C + D se deduce

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{3}\frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{d[B]}{dt}$$

de manera que existen diferentes velocidades relacionadas con la reacción. El problema que plantea tener distintas velocidades para una misma reacción se puede evitar definiendo la **velocidad de reacción**, v, como

$$v = \frac{1}{\nu_J}\frac{d[J]}{dt} \qquad [1]$$

donde ν_J es el número estequiométrico de la sustancia J, que es negativo para los reactivos y positivo para los productos (recuérdese la notación introducida en la Sección 2.7b). De esta manera, se define una única velocidad para la reacción (de hecho, para la ecuación química tal como está escrita). Con las concentraciones en moles por litro y el tiempo en segundos, las velocidades de reacción vienen dadas en moles por litro y por segundo (mol L^{-1} s^{-1}).

Ilustración

Si la velocidad de formación de NO a partir de la reacción $2NOBr (g) \rightarrow 2NO (g) + Br_2 (g)$ es de 1.6×10^{-4} mol L^{-1} s^{-1}, sabiendo que $\nu_{NO} = +2$ se obtiene que $v = 8.0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} s^{-1}. Dado que $\nu_{NOBr} = -2$, se obtiene que $d[NOBr]/dt = -1.6 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} s^{-1}. Por tanto, la velocidad de consumo del NOBr es 1.6×10^{-4} mol L^{-1} s^{-1}.

Autoevaluación 25.2 La velocidad de variación de la concentración molar de los radicales CH_3 en la reacción $2CH_3 (g) \rightarrow CH_3CH_3 (g)$ viene dada por $d[CH_3]/dt = -1.2$ mol L^{-1} s^{-1} bajo determinadas condiciones. ¿Cuáles son (a) la velocidad de la reacción y (b) la velocidad de formación del CH_3CH_3?

[(a) 0.60 mol L^{-1} s^{-1}, (b) 0.60 mol L^{-1} s^{-1}]

(b) Ecuaciones y constantes de velocidad

A menudo, se observa que la velocidad de reacción es proporcional a la concentración de reactivos elevada a una potencia. Por ejemplo, se puede encontrar que la velocidad de una reacción es proporcional a la concentración molar de los dos reactivos A y B, en cuyo caso se escribe

$$v = k[A][B] \qquad (2)$$

donde cada concentración está elevada a la primera potencia. El coeficiente k, que se conoce como la **constante de velocidad** de la reacción, es independiente de las concentraciones pero depende de la temperatura. Cualquier ecuación de este tipo determinada experimentalmente se denomina **ecuación de velocidad**. Más formalmente, una ecuación de velocidad es una ecuación que expresa la velocidad de reacción en función de las concentraciones de todas las especies presentes en la ecuación química global a un determinado tiempo:

$$v = f([A],[B],\ldots) \qquad [3]$$

La ecuación de velocidad de una reacción se determina experimentalmente y, en general, no se puede deducir de la forma de la ecuación química de la reacción. Por ejemplo, la reacción entre el hidrógeno y el bromo tiene una estequiometría muy simple H_2 (g) + Br_2 (g) $\rightarrow$ 2HBr (g), pero su ecuación de velocidad es compleja:

$$v = \frac{k[H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + k'[HBr]} \tag{4}$$

En ciertos casos, la ecuación de velocidad refleja la estequiometría de la reacción pero, o bien es una coincidencia, o bien refleja una característica concreta del mecanismo de la reacción (ver más adelante).

Una aplicación práctica de una ecuación de velocidad es que, una vez conocida la ecuación y el valor de la constante, se puede predecir la velocidad de reacción a partir de la composición de la mezcla. Además, como se verá posteriormente, conociendo la ecuación de velocidad se puede conocer la composición de la mezcla en cualquier momento de la reacción. Finalmente, una ecuación de velocidad proporciona información acerca del mecanismo de la reacción, ya que cualquier mecanismo propuesto debe ser consistente con la ecuación de velocidad.

(c) Orden de reacción

Muchas reacciones tienen ecuaciones de velocidad de la forma

$$v = k[A]^a[B]^b \cdots \tag{5}$$

La potencia a la que está elevada la concentración de una especie (reactivo o producto) en una ecuación de velocidad es el **orden** respecto a esta especie. Una reacción con una ecuación de velocidad como la Ec. 2 es de **primer orden** respecto a A y de primer orden respecto a B. El **orden global** de la reacción con una ecuación de velocidad como la Ec. 5 es la suma de los órdenes individuales $a + b + \cdots$. Por tanto, la Ec. 2 es globalmente de segundo orden.

El orden de una reacción no debe ser necesariamente entero, como se observa en muchas reacciones en fase gas que tienen órdenes no enteros. Por ejemplo, una reacción con una ecuación de velocidad de la forma

$$v = k[A]^{1/2}[B] \tag{6}$$

es de orden $\frac{1}{2}$ respecto a A, de primer orden respecto a B y de orden global $\frac{3}{2}$. Algunas reacciones obedecen a una ecuación de **orden cero**, de manera que su velocidad es independiente de la concentración de reactivo (al menos mientras está presente). Así, la descomposición catalítica de la fosfina (PH_3) sobre tungsteno caliente a elevadas presiones tiene una ecuación de velocidad

$$v = k \tag{7}$$

La PH_3 se descompone a velocidad constante hasta que prácticamente ha desaparecido. Sólo las reacciones heterogéneas pueden tener ecuaciones de velocidad con un orden global nulo.

Cuando una ecuación de velocidad no tiene la forma de la Ec. 5, la reacción no tiene orden global e, incluso, puede no tener orden definido respecto a cada participante. Así, mientras que la Ec. 4 muestra que la reacción entre el hidrógeno y el bromo es de primer orden respecto al H_2, la reacción no tiene un orden definido respecto al Br_2 y al HBr y no tiene orden global.

Estas observaciones ponen de manifiesto tres problemas. En primer lugar, es necesario establecer la ecuación de velocidad y obtener la constante a partir de los datos experimentales (este capítulo se concentra en este aspecto). En segundo lugar, hay que saber cómo proponer un mecanismo de reacción consistente con la ecuación de velocidad; en este capítulo se introducen las técnicas para hacerlo que se desarrollan en el Capítulo 26. Finalmente, hay que justificar los valores de las constantes de velocidad y su dependencia con la temperatura; estos aspectos se verán someramente en este capítulo y se desarrollarán detalladamente en el Capítulo 27.

(d) Determinación de la ecuación de velocidad

La determinación de la ecuación de velocidad se simplifica mediante el **método de aislamiento**, en el que las concentraciones de todos los reactivos excepto uno están en un gran exceso. Por ejemplo, si B está en un gran exceso, en buena aproximación su concentración se mantiene constante a lo largo de la reacción, de manera que, aunque la ecuación de velocidad real sea $v = k[A][B]$, se puede aproximar $[B] = [B]_0$ y entonces

$$v = k'[A] \qquad k' = k[B]_0 \tag{8}$$

que tiene la forma de una ecuación de primer orden. Dado que la ecuación de velocidad se ha forzado a primer orden considerando que la concentración de B se mantiene constante, se la denomina una **ecuación de velocidad de pseudo-primer orden**. La dependencia de la velocidad de la reacción con la concentración de cada reactivo se puede analizar aplicando el método a cada uno de ellos y así obtener la dependencia global.

En el **método de las velocidades iniciales**, que a menudo se utiliza conjuntamente con el anterior, se mide la velocidad al principio de la reacción para distintas concentraciones iniciales de reactivos. Suponiendo una reacción con exceso de todos los reactivos excepto A, la ecuación de velocidad será $v = k[A]^a$; la velocidad inicial, v_0, vendrá dada por los valores de la concentración inicial de A, de manera que $v_0 = k[A]_0^a$. Aplicando logaritmos:

$$\log v_0 = \log k + a \log [A]_0 \tag{9}$$

Realizando una serie con distintas concentraciones de A, la representación del logaritmo de la velocidad inicial frente al logaritmo de la concentración inicial debe ser una línea recta con pendiente igual a a.

Ejemplo 25.2 Aplicación del método de las velocidades iniciales

Se estudió la reacción de recombinación de átomos de yodo en fase gas en presencia de argón y se determinó el orden de la reacción mediante el método de las velocidades iniciales. Las velocidades iniciales de la reacción $2I\,(g) + Ar\,(g) \rightarrow I_2\,(g) + Ar\,(g)$ son:

$[I]_0/(10^{-5}\ \mathrm{mol\ L^{-1}})$	1.0	2.0	4.0	6.0
$v_0/(\mathrm{mol\ L^{-1}\ s^{-1}})$	(a) 8.70×10^{-4}	3.48×10^{-3}	1.39×10^{-2}	3.13×10^{-2}
	(b) 4.35×10^{-3}	1.74×10^{-2}	6.96×10^{-2}	1.57×10^{-1}
	(c) 8.69×10^{-3}	3.47×10^{-2}	1.38×10^{-1}	3.13×10^{-1}

Las concentraciones de argón son (a) 1.0×10^{-3} mol L^{-1}, (b) 5.0×10^{-3} mol L^{-1} y (c) 1.0×10^{-2} mol L^{-1}. Determinar el orden respecto a los átomos de I y de Ar y la constante de velocidad.

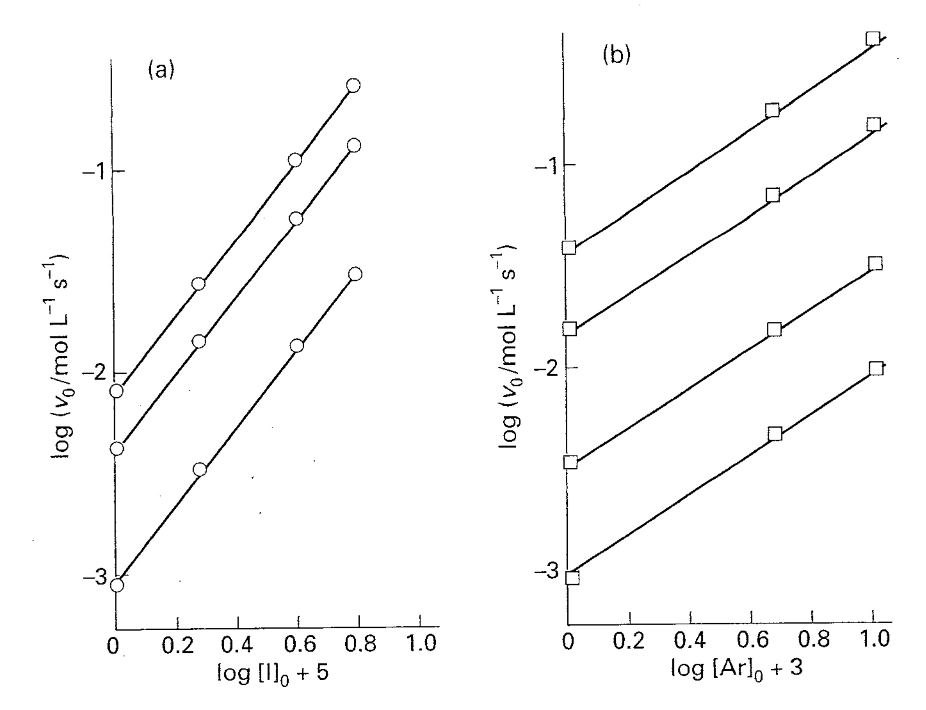
Método Representar el logaritmo de la velocidad inicial, $\log v_0$, frente a $\log [I]_0$ para una concentración de Ar determinada y, separadamente, frente a $\log [Ar]_0$ para una concentración determinada de I. Las pendientes de cada representación son los órdenes parciales respecto a I y Ar, respectivamente. La ordenada en el origen proporciona $\log k$.

Respuesta La Figura 25.4 muestra las representaciones, con pendientes 2 y 1, respectivamente. Así, la ecuación de velocidad inicial será

$$v_0 = k[I]_0^2[Ar]_0$$

Esta ecuación de velocidad implica que la reacción es de segundo orden en [I], de primer orden en [Ar] y de tercer orden global. La ordenada en el origen conduce a $k = 9 \times 10^9$ mol^{-2} L^2 s^{-1}.

Comentario Las unidades de k se deducen automáticamente del cálculo y son siempre de tal manera que convierten el producto de concentraciones en concentración por unidad de tiempo (por ejemplo, mol L^{-1} s^{-1}).



25.4 Representación de log v_0 frente a (a) log $[I]_0$ para un determinado valor de $[A]_0$ y (b) log $[A]_0$ para un determinado valor de $[I]_0$.

Autoevaluación 25.3 La velocidad inicial de una reacción depende de la concentración de una especie J de la siguiente manera

$[J]_0/(10^{-3}$ mol L$^{-1})$	5.0	8.2	17	30
$v_0/(10^{-7}$ mol L^{-1} s$^{-1})$	3.6	9.6	41	130

Determinar el orden respecto a J y la constante de velocidad de la reacción.

[2, 1.4×10^{-2} mol^{-1} L s^{-1}]

El método de las velocidades iniciales puede no conducir a la ecuación de velocidad completa, ya que los productos pueden participar en la reacción y afectar a la velocidad. Por ejemplo, los productos participan en la síntesis del HBr dado que la Ec. 4 muestra que la ecuación de velocidad completa depende de la concentración de HBr. Para evitar esta dificultad, la ecuación de velocidad debe ajustarse a los datos obtenidos a través de la reacción. Este ajuste puede hacerse, al menos en los casos sencillos, proponiendo una ecuación de velocidad para predecir las concentraciones de cada componente en cada momento y comparar los datos teóricos con los experimentales. Además, deberá comprobarse si la adición de productos o, para reacciones en fase gas, si un cambio en la relación superficie-volumen del reactor afecta a la velocidad de la reacción.

25.3 Ecuaciones de velocidad integradas

Las ecuaciones de velocidad son ecuaciones diferenciales y, por tanto, es necesario integrarlas para hallar las concentraciones en función del tiempo. Incluso las ecuaciones de velocidad más complejas se pueden integrar numéricamente, pero en un gran número de casos se pueden obtener ecuaciones analíticas sencillas que resultan muy útiles. Examinaremos ahora unos cuantos casos simples y en el Capítulo 26 se ilustrará la aproximación computacional.

(a) Reacciones de primer orden

Como se verá en la *Justificación 25.1*, la ecuación de primer orden para la desaparición de un reactivo A es

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \qquad (10a)$$

tiene como solución

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -kt \qquad [A] = [A]_0 e^{-kt} \qquad (10b)$$

Estas dos ecuaciones son versiones de una **ecuación de velocidad integrada**, que es la forma integrada de la ecuación de velocidad.

Justificación 25.1

La Ec. 10*a* se reordena como

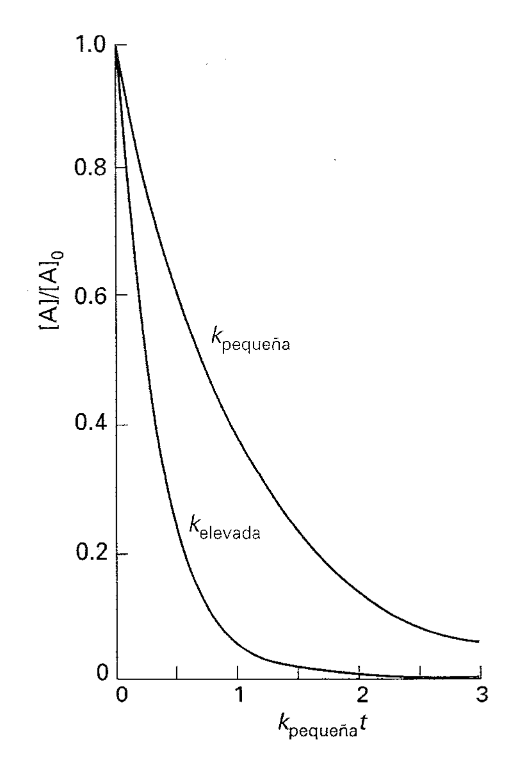
$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt$$

que se puede integrar directamente ya que k es una constante independiente de t. Inicialmente (a $t = 0$) la concentración de A es $[A]_0$ y a un tiempo t es [A]. Utilizando estos valores como límites en la integración,

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k\int_0^t dt$$

Dado que la integral de $1/x$ es $\ln x$, se obtiene inmediatamente la Ec. 10*b*.

La Ec. 10*b* muestra que si se representa $\ln([A]/[A]_0)$ frente a t, una reacción de primer orden debe dar una línea recta de pendiente $-k$. La Tabla 25.1 recoge algunas constantes de velocidad determinadas de esta manera. La segunda expresión de la Ec. 10*b* muestra que en una reacción de primer orden la concentración de reactivo disminuye exponencialmente con el tiempo, a una velocidad determinada por k (Fig. 25.5).



25.5 Desaparición exponencial de un reactivo en una reacción de primer orden. Cuanto mayor es la constante de velocidad, más rápida es la desaparición. En este caso $k_{elevada} = 3k_{pequeña}$.

Ejemplo 25.3 Análisis de una reacción de primer orden

Se estudió la variación de la presión parcial del azometano con el tiempo a 600 K, obteniéndose los siguientes resultados. Comprobar que la descomposición

$$CH_3N_2CH_3\,(g) \longrightarrow CH_3CH_3\,(g) + N_2\,(g)$$

es de primer orden respecto al azometano y determinar la constante de velocidad.

t/s	0	1000	2000	3000	4000
$p/(10^{-2}$ Torr)	8.20	5.72	3.99	2.78	1.94

Método Tal como se indica en el texto, para confirmar que la reacción es de primer orden, la representación de $\ln([A]/[A]_0)$ frente al tiempo debe ser una línea recta. Dado que la presión parcial de un gas es proporcional a su concentración, es equivalente representar $\ln(p/p_0)$ frente a t. Si se obtiene una línea recta, la pendiente se puede identificar con $-k$.

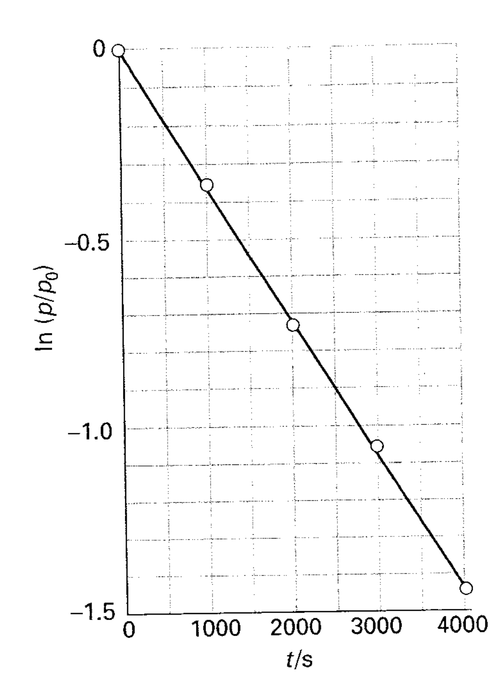
Respuesta Se construye la siguiente tabla:

t/s	0	1000	2000	3000	4000
$\ln(p/p_0)$	1	−0.360	−0.720	−1.082	−1.441

Tabla 25.1* Datos cinéticos de reacciones de primer orden

Reacción	Fase	θ/°C	k/s^{-1}	$t_{1/2}$
$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$	g	25	3.38×10^{-5}	5.70 h
$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$	Br_2 (l)	25	4.27×10^{-5}	4.51 h
$C_2H_6 \rightarrow 2CH_3$	g	700	5.36×10^{-4}	21.6 min

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos* al final del volumen.



25.6 Determinación de la constante de velocidad para una reacción de primer orden: al representar ln [A] (o, como aquí, ln p) frente a t, se obtiene una línea recta cuya pendiente permite obtener k.

La Figura 25.6 muestra la representación de ln (p/p_0) frente a t. La representación es una línea recta, confirmando que la reacción es de primer orden, de pendiente -3.6×10^{-4}. Por tanto, $k = 3.6 \times 10^{-4}\ s^{-1}$.

Autoevaluación 25.4 En un experimento concreto, se determinó que la concentración de N_2O_5 en bromo líquido variaba con el tiempo según:

t/s	0	200	400	600	1000
$[N_2O_5]$/mol L^{-1}	0.110	0.073	0.048	0.032	0.014

Confirmar que la reacción es de primer orden en N_2O_5 y calcular la constante de velocidad.

$[k = 2.1 \times 10^{-3}\ s^{-1}]$

(b) Tiempos de vida media

Un indicador útil de la velocidad de una reacción de primer orden es el **tiempo de vida media**, $t_{1/2}$, de una especie, definido como el tiempo necesario para que la concentración de un reactivo se reduzca a la mitad de su valor inicial. El tiempo necesario para que [A] disminuya desde $[A]_0$ a $\frac{1}{2}[A]_0$ en una reacción de primer orden viene dado por la Ec.10*b*:

$$kt_{1/2} = -\ln\left(\frac{\frac{1}{2}[A]_0}{[A]_0}\right) = -\ln\tfrac{1}{2} = \ln 2$$

Por tanto,

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \qquad (11)$$

(ln 2 = 0.693.) Lo más importante de este resultado es que, para una reacción de primer orden, el tiempo de vida media es independiente de la concentración inicial. Así, si la concentración de A en cualquier instante *arbitrario* es [A], se reducirá a $\frac{1}{2}$[A] en un intervalo de (ln 2)/k. La Tabla 25.1 recoge algunos tiempos de vida media.

(c) Reacciones de segundo orden

Se verá en la *Justificación 25.2* que la forma integrada de la ecuación de segundo orden

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \qquad (12a)$$

es

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \qquad [A] = \frac{[A]_0}{1 + kt[A]_0} \qquad (12b)$$

Justificación 25.2

La Ec. 12*a* se integra reordenándola como

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = k\,dt$$

A $t = 0$ la concentración de A es $[A]_0$ y es [A] en cualquier instante t. Así, la expresión se integra como

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = k\int_0^t dt$$

Dado que la integral de $1/x^2$ es $-1/x$, sustituyendo los límites se obtiene la Ec. 12*b*.

Tabla 25.2* Datos cinéticos de reacciones de segundo orden

Reacción	Fase	θ/°C	k/(L mol^{-1} s^{-1})
$2NOBr \rightarrow 2NO + Br_2$	g	10	0.80
$2I \rightarrow I_2$	g	23	7×10^9
$CH_3Cl + CH_3O^-$	CH_3OH (l)	20	2.29×10^{-6}

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos.*

La primera expresión de la Ec. 12*b* muestra que para comprobar si la reacción es de segundo orden, la representación de $1/[A]$ frente a t debe ser una línea recta, con pendiente igual a k. En la Tabla 25.2 se dan algunos valores de constantes determinados de esta manera. La segunda expresión de la Ec. 12*b* permite predecir la concentración de A a cualquier tiempo t después de iniciada la reacción. La expresión muestra que la concentración de A se aproxima a cero de una forma más lenta que para una reacción de orden uno (Fig. 25.7)

Sustituyendo $t = t_{1/2}$ y $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$ en la Ec. 12*b*, se deduce que el tiempo de vida media para una especie A que desaparece según una reacción de segundo orden, viene dado por

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \qquad (13)$$

Por tanto, contrariamente a una reacción de primer orden, el tiempo de vida media depende de la concentración inicial. Una consecuencia práctica es que especies que desaparecen según reacciones de segundo orden (muchas sustancias ambientales perjudiciales) pueden persistir durante periodos largos ya que su tiempo de vida media es grande a bajas concentraciones.

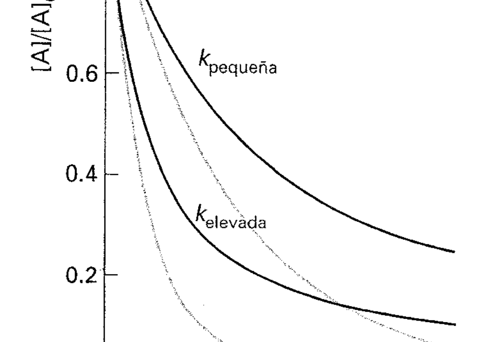
Otro tipo de reacción de segundo orden es aquella que es de primer orden respecto a dos reactivos A y B:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \qquad (14)$$

Tal ecuación de velocidad no se puede integrar si no se conoce cómo están relacionadas las concentraciones de A y B. Por ejemplo, si la reacción es $A + B \rightarrow P$, siendo P los productos, y las concentraciones iniciales son $[A]_0$ y $[B]_0$, se verá en la *Justificación 25.3* que a un tiempo t después de iniciada la reacción, las concentraciones satisfacen la relación

$$\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) = ([B]_0 - [A]_0)\, kt \qquad (15)$$

Una representación de la expresión de la izquierda frente a t debe dar una línea recta de cuya pendiente se puede obtener el valor de k. Obsérvese que si $[A]_0 = [B]_0$ las soluciones son las ya vistas de la Ec. 12*b* (la solución no se puede obtener considerando simplemente $[A]_0 = [B]_0$ en la Ec. 15).



25.7 Variación temporal de la concentración de un reactivo para una reacción de segundo orden. La línea gris es la misma representación para una reacción de primer orden con la misma velocidad inicial. En este caso $k_{elevada} = 3k_{pequeña}$.

Justificación 25.3

A partir de la estequiometría de la reacción se deduce que cuando la concentración de A se ha reducido a $[A]_0 - x$, la concentración de B es $[B]_0 - x$ (ya que cada A que desaparece implica la desaparición de un B). Por tanto,

$$\frac{d[A]}{dt} = -k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

Dado que $d[A]/dt = -dx/dt$, la ecuación de velocidad es

$$\frac{dx}{dt} = -k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

La condición inicial es que $x = 0$ cuando $t = 0$, de manera que la integración necesaria es

$$\int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = k\int_0^t dt$$

La integral de la derecha es simplemente kt. Se deduce pues,

$$kt = \int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)}$$

$$= \frac{1}{[B]_0 - [A]_0}\int_0^x \left\{\frac{1}{[A]_0 - x} - \frac{1}{[B]_0 - x}\right\}dx$$

$$= \frac{1}{[B]_0 - [A]_0}\left\{\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]_0 - x}\right) - \ln\left(\frac{[B]_0}{[B]_0 - x}\right)\right\}$$

Esta expresión se puede simplificar y reordenar como la Ec. 15 combinando los dos logaritmos y sabiendo que $[A] = [A]_0 - x$ y $[B] = [B]_0 - x$.

Realizando cálculos similares se pueden hallar las ecuaciones integradas para otros órdenes; la Tabla 25.3 recoge algunas expresiones.

25.4 Reacciones que tienden al equilibrio

Ninguna de las ecuaciones consideradas hasta ahora contempla la posibilidad de que la reacción inversa sea importante y, por tanto, ninguna de ellas describe la velocidad global de la reacción si ésta tiende al equilibrio. Si se llega a esta situación, la cantidad de productos puede ser tan importante que debe considerarse la reacción inversa aunque, en la práctica, la mayoría de los estudios cinéticos se realizan sobre reacciones lejos del equilibrio, cuando las reacción inversa no es importante.

(a) Reacciones de primer orden que tienden al equilibrio

Para estudiar la variación de la concentración con el tiempo en reacciones que tienden al equilibrio, supongamos una reacción en la que A forma B y tanto la reacción directa como la inversa son de primer orden (como en algunas isomerizaciones). El esquema considerado es:

$$\begin{array}{ll} A \longrightarrow B & v = k[A] \\ B \longrightarrow A & v = k'[B] \end{array} \qquad (16)$$

La concentración de A se reduce por la reacción directa (a una velocidad k[A]) pero se incrementa por la inversa (a una velocidad k'[B]). La velocidad neta de cambio será

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k'[B] \qquad (17)$$

Si la concentración inicial de A es $[A]_0$ y B no está presente inicialmente, en cualquier instante $[A] + [B] = [A]_0$. Por tanto,

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k'([A]_0 - [A]) = -(k + k')[A] + k'[A]_0 \qquad (18)$$

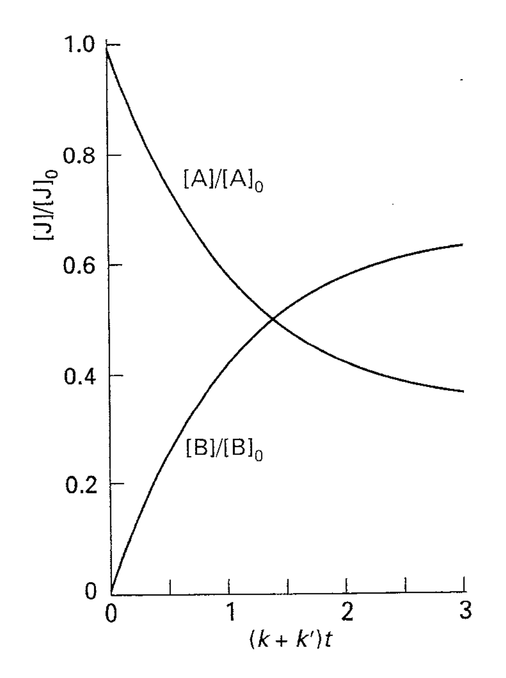
La solución de esta ecuación diferencial de primer orden (como se puede comprobar por diferenciación) es

$$[A] = \frac{k' + ke^{-(k+k')t}}{k + k'}[A]_0 \qquad (19)$$

Tabla 25.3 Ecuaciones de velocidad integradas

Orden	Reacción	Ecuación de velocidad*	$t_{1/2}$
0	$A \rightarrow P$	$v = k$ $kt = x$ con $0 \le x \le [A]_0$	$\frac{[A]_0}{2k}$
1	$A \rightarrow P$	$v = k[A]$ $kt = \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x}$	$\frac{\ln 2}{k}$
2	$A \rightarrow P$	$v = k[A]^2$ $kt = \frac{x}{[A]_0([A]_0 - x)}$	$\frac{1}{k[A]_0}$
	$A + B \rightarrow P$	$v = k[A][B]$ $kt = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - x)}{([A]_0 - x)[B]_0}$	
	$A + 2B \rightarrow P$	$v = k[A][B]$ $kt = \frac{1}{[B]_0 - 2[A]_0} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - 2x)}{([A]_0 - x)[B]_0}$	
	$A \rightarrow P$ con autocatálisis	$v = k[A][P]$ $kt = \frac{1}{[A]_0 + [P]_0} \ln \frac{[A]_0([P]_0 + x)}{([A]_0 - x)[P]_0}$	
3	$A + 2B \rightarrow P$	$v = k[A][B]^2$ $kt = \frac{2x}{(2[A]_0 - [B]_0)([B]_0 - 2x)[B]_0} + \frac{1}{(2[A]_0 - [B]_0)^2} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - 2x)}{([A]_0 - x)[B]_0}$	
$n \ge 2$	$A \rightarrow P$	$v = k[A]^n$ $kt = \frac{1}{n-1}\left\{\frac{1}{([A]_0 - x)^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}}\right\}$	$\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k[A]_0^{n-1}}$

*$x = [P]$ y $v = dx/dt$.



25.8 Aproximación de las concentraciones a sus valores de equilibrio según prevé la Ec. 19 para la reacción $A \rightleftarrows B$, de primer orden en ambas direcciones y con $k = 2k'$.

La Fig. 25.8 muestra la dependencia temporal de las concentraciones prevista por esta ecuación.

Cuando $t \rightarrow \infty$, las concentraciones alcanzan sus valores de equilibrio, que según la Ec. 19, vienen dados por:

$$[A]_{eq} = \frac{k'[A]_{eq}}{k + k'} \qquad [B]_{eq} = [A]_0 - [A]_\infty = \frac{k[A]_0}{k + k'} \tag{20}$$

Por tanto, la constante de equilibrio de la reacción es

$$K = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k}{k'} \tag{21}$$

De hecho, la misma conclusión se puede obtener de una forma más rápida si se tiene en cuenta que, en el equilibrio, las velocidades de las reacciones directa e inversa deben ser iguales:

$$k[A]_{eq} = k'[B]_{eq} \tag{22}$$

Reordenando esta expresión se obtiene la Ec. 21.

La Ec. 21 es muy importante porque relaciona una magnitud termodinámica, la constante de equilibrio, con magnitudes derivadas de la velocidad de reacción. En la práctica, la Ec. 21 es importante porque nos indica que si podemos determinar alguna de las constantes de velocidad, la otra se puede obtener conociendo la constante de equilibrio.

Para una reacción más general, la constante de equilibrio global se puede expresar en función de las constantes de velocidad de todas las etapas intermedias del mecanismo de reacción:

$$K = \frac{k_a}{k'_a} \times \frac{k_b}{k'_b} \times \cdots$$

siendo las distintas k las constantes de velocidad de las etapas individuales y las k' las correspondientes a las etapas inversas.

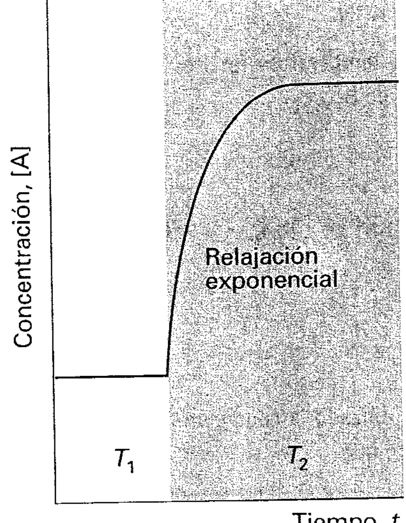
(b) Métodos de relajación

El término **relajación** significa el retorno de un sistema al equilibrio. En cinética química este término se utiliza para indicar que una reacción se ha desplazado de su posición de equilibrio mediante alguna perturbación externa, normalmente de forma brusca, y que la reacción se reajusta a otra posición de equilibrio determinada por las nuevas condiciones (Fig. 25.9). En primer lugar consideraremos la respuesta de las velocidades de reacción a un **salto de temperatura**, es decir, un brusco cambio de la temperatura del sistema. A partir de la Sección 9.3a, sabemos que la composición de una reacción en equilibrio depende de la temperatura (dado que $\Delta_r H^{\ominus}$ es no nula), de manera que un cambio de temperatura actúa como una perturbación del sistema. Una forma de conseguir un salto de temperatura es descargando un condensador en una muestra que se ha hecho conductora añadiéndole iones, o bien mediante descargas de láser o microondas. Con cualquiera de estos métodos, se puede conseguir un salto de temperatura de entre 5 y 10 K en alrededor de 1 μs. Algunos equilibrios son también sensibles a la presión y en estos casos se puede utilizar una **técnica de salto de presión.**

Cuando se aplica un cambio brusco de temperatura a un equilibrio simple como $A \rightleftharpoons B$ que es de primer orden en ambas direcciones, se verá en la *Justificación 25.4* que la composición se relaja exponencialmente a la nueva composición de equilibrio según:

$$x = x_0 e^{-t/\tau} \qquad \frac{1}{\tau} = k_a + k_b \tag{23}$$

siendo x el desplazamiento de la posición de equilibrio a la nueva temperatura y x_0 el desplazamiento del equilibrio inmediatamente después del salto de temperatura .



25.9 Relajación hacia la nueva composición de equilibrio cuando una reacción, inicialmente en equilibrio a la temperatura T_1, se somete a un cambio brusco de temperatura hasta un valor T_2.

Justificación 25.4

Para el siguiente análisis es necesario recordar que las constantes de velocidad dependen de la temperatura. A la temperatura inicial, cuando las constantes son k_a' y k_b', la velocidad neta de cambio de [A] es

$$\frac{d[A]}{dt} = -k'_a[A] + k'_b[B]$$

En el equilibrio correspondiente a estas condiciones, $d[A]/dt = 0$ y las concentraciones son $[A]'_{eq}$ y $[B]'_{eq}$, de manera que

$$k'_a[A]'_{eq} = k'_b[B]'_{eq}$$

Cuando se incrementa la temperatura bruscamente, las constantes cambian a k_a y k_b, pero las concentraciones de A y B permanecen un instante en sus valores del anterior

equilibrio. Dado que el sistema no puede permanecer en este equilibrio, las concentraciones se reajustan al nuevo equilibrio, en el que se cumple

$$k_a[A]_{eq} = k_b[B]_{eq}$$

y el cambio se realiza a una velocidad que depende de las nuevas constantes de velocidad.

Si x representa la desviación de [A] de su nueva posición de equilibrio, $[A] = x + [A]_{eq}$ y $[B] = [B]_{eq} - x$. El cambio de concentración de A viene dado por:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_a(x + [A]_{eq}) + k_b(-x + [B]_{eq}) = -(k_a + k_b)x$$

dado que los dos términos que incluyen las concentraciones de equilibrio se simplifican. Puesto que $d[A]/dt = dx/dt$, esta expresión es una ecuación diferencial de primer orden cuya solución es la Ec. 23.

La Ec. 23 muestra que las concentraciones de A y B se relajan hacia el nuevo equilibrio a una velocidad que viene determinada por la suma de las dos nuevas constantes de velocidad. Dado que la constante de equilibrio en las nuevas condiciones es $K = k_a/k_b$, su valor se puede combinar con la medida del tiempo de relajación para determinar las constantes individuales k_a y k_b.

Ejemplo 25.4 Análisis de una experiencia de salto de temperatura

La reacción H_2O (l) $\rightarrow$ H^+ (aq) + OH^- (aq) se relaja hacia el equilibrio con una constante de tiempo de 37 μs a 298 K y pH $\approx$ 7 (pK_w = 14.01). Sabiendo que la reacción directa es de primer orden y la inversa es globalmente de segundo orden, determinar las constantes de velocidad para las reacciones directa e inversa.

Método Es necesario derivar una expresión para el tiempo de relajación, τ, en función de k_1 (reacción directa de primer orden) y de k_2 (reacción inversa de segundo orden). Se puede proceder como antes, pero considerando que la desviación respecto al equilibrio, x, es tan pequeña que se pueden despreciar los términos en x^2. Relacionar k_1 y k_2 con la constante de equilibrio, teniendo en cuenta que K_w es adimensional.

Respuesta La velocidad de la reacción directa a la temperatura final es $k_1[H_2O]$ y la de la inversa $k_2[H^+][OH^-]$. La velocidad neta de formación de H_2O es

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = -k_1[H_2O] + k_2[H^+][OH^-]$$

Sustituyendo $[H_2O] = [H_2O]_{eq} + x$, $[H^+] = [H^+]_{eq} - x$ y $[OH^-] = [OH^-]_{eq} - x$, se obtiene

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= -\{k_1 + k_2([H^+]_{eq} + [OH^-]_{eq})\}x \\ &\quad -k_1[H_2O]_{eq} + k_2[H^+]_{eq}[OH^-]_{eq} + k_2x^2 \\ &\approx -\{k_1 + k_2([H^+]_{eq} + [OH^-]_{eq})\}x\end{aligned}$$

donde se ha despreciado el término en x^2 y se ha utilizado la condición de equilibrio para eliminar los términos independientes de x. Se deduce que

$$\frac{1}{\tau} = k_1 + k_2([H^+]_{eq} + [OH^-]_{eq})$$

La condición de equilibrio es

$$k_1[H_2O]_{eq} = k_2[H^+]_{eq}[OH^-]_{eq}$$

A partir de esta expresión,

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[H^+]_{eq}[OH^-]_{eq}}{[H_2O]_{eq}} = \frac{K_w\,(\text{mol L}^{-1})^2}{[H_2O]_{eq}} = \frac{K_w}{55.6}\ \text{mol L}^{-1}$$

ya que la concentración molar del agua pura es de 55.6 mol L^{-1}. Sabiendo que $K = K_w/55.6 = 1.8 \times 10^{-16}$, se obtiene

$$\frac{1}{\tau} = k_2\,\{(K\,\text{mol L}^{-1}) + [H^+]_{eq} + [OH^-]_{eq}\}$$
$$= k_2\{K + K_w^{1/2} + K_w^{1/2}\}\ \text{mol L}^{-1} = (2.0 \times 10^{-7}) \times k_2\ \text{mol L}^{-1}$$

De manera que,

$$k_2 = \frac{1}{(3.7 \times 10^{-5}\ \text{s}) \times (2.0 \times 10^{-7}\ \text{mol L}^{-1})} = 1.4 \times 10^{11}\ \text{L mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

y a continuación,

$$k_1 = k_2 K\ \text{mol L}^{-1} = 2.4 \times 10^{-5}\ \text{s}^{-1}$$

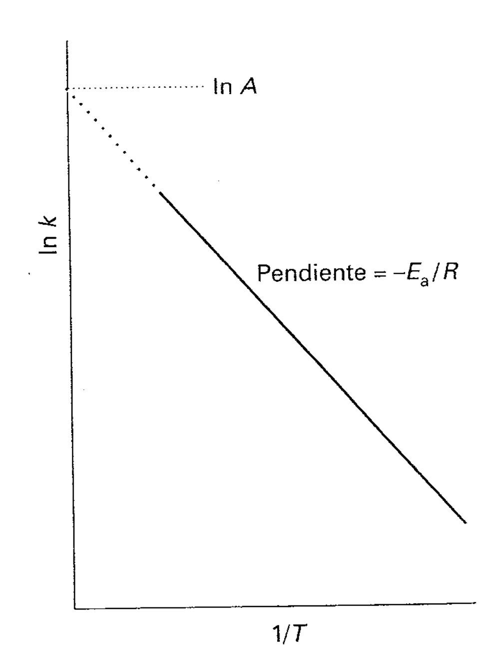
Comentario Obsérvense las unidades: K_w y Kson adimensionales; k_2 se expresa en L mol^{-1} s^{-1} y k_1 en s^{-1}. La reacción es más rápida en hielo, siendo $k_2 = 8.6 \times 10^{12}$ L mol^{-1} s^{-1}.

Autoevaluación 25.5 Derivar una expresión para el tiempo de relajación en función de la concentración, si la reacción A + B $\rightleftharpoons$ C + D es de segundo orden en ambas direcciones.

[$1/\tau = k([A] + [B])_{eq} + k'([C] + [D])_{eq}$]

25.5 Dependencia de las velocidades de reacción con la temperatura

Las constantes de velocidad de la mayoría de reacciones aumentan cuando se incrementa la temperatura: muchas reacciones en disolución tienen un comportamiento comprendido entre la hidrólisis del etanoato de metilo (la constante de velocidad a 35°C es 1.82 veces mayor que la de 25°C) y la hidrólisis de la sacarosa, en la que el factor es de 4.13.



25.10 Representación de Arrhenius de ln k frente a $1/T$ para la descomposición del CH_3CHO y la mejor aproximación lineal. La pendiente proporciona $-E_a/R$ y la ordenada en el origen ln A.

(a) Parámetros de Arrhenius

Experimentalmente se observa que para muchas reacciones la representación de ln k frente a $1/T$ es una línea recta. Este comportamiento se expresa matemáticamente introduciendo dos parámetros, uno representando la ordenada en el origen y el otro la pendiente de la recta, englobados en la **ecuación de Arrhenius**

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \qquad (24)$$

El parámetro A, que viene dado por la ordenada en el origen cuando $1/T = 0$, (Fig. 25.10) es el llamado **factor preexponencial** o **factor de frecuencia**. El parámetro E_a, que se obtiene a partir de la pendiente de la recta ($-E_a/R$), se conoce como **energía de activación**; conjuntamente las dos magnitudes se conocen como **parámetros de Arrhenius** (Tabla 25.4).

Ejemplo 25.5 Determinación de los parámetros de Arrhenius

Se mide la velocidad de descomposición del acetaldehído (etanal, CH_3CHO) en el intervalo de temperaturas entre 700 y 1000 K, obteniéndose las siguientes constantes de velocidad. Determinar E_a y A.

T/K	700	730	760	790	810	840	910	1000
k/(L mol^{-1} s^{-1})	0.011	0.035	0.105	0.343	0.789	2.17	20.0	145

Tabla 25.4* Parámetros de Arrhenius

(1) Reacciones de primer orden	A/s^{-1}	$E_a/(kJ\ mol^{-1})$
$CH_3NC \rightarrow CH_3CN$	3.98×10^{13}	160
$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$	4.94×10^{13}	103.4
(2) Reacciones de segundo orden	$A/(L\ mol^{-1}\ s^{-1})$	$E_a/(kJ\ mol^{-1})$
$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	8.0×10^{10}	42
$NaC_2H_5O + CH_3I$ en etanol	2.42×10^{11}	81.6

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos.*

Método De acuerdo con la Ecuación 24, se pueden analizar los datos representando $\ln (k/L\ mol^{-1}\ s^{-1})$ frente a $1/(T/K)$; la pendiente de la línea recta es $(-E_a/R)/K$ y la ordenada en el origen es $\ln A$.

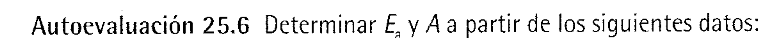
Respuesta Se construye la siguiente tabla

$10^3\ K/T$	1.43	1.37	1.32	1.27	1.23	1.19	1.10	1.00
$\ln (k/L\ mol^{-1}\ s^{-1})$	−4.51	−3.35	−2.25	−1.07	−0.24	0.77	3.00	4.98

y se representa $\ln k$ frente a $1/T$ (Fig. 25.11). El ajuste por mínimos cuadrados proporciona una pendiente de -2.27×10^4 y una ordenada de 27.7. Por tanto,

$$E_a = (2.21 \times 10^4\ K) \times (8.3145\ JK^{-1}\ mol^{-1}) = 188\ kJ\ mol^{-1}$$
$$A = e^{27.0}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1} = 1.1 \times 10^{12}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$$

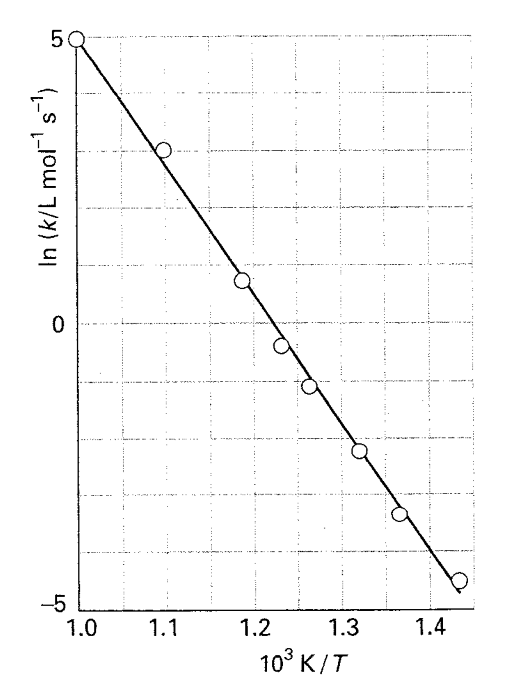
Comentario Obsérvese que A tiene las mismas unidades que k. Las pendientes y ordenadas en el origen de las representaciones son adimensionales y hay que tener cuidado al relacionar los valores numéricos con alguna cantidad física, sabiendo cómo deben representarse los datos. En la práctica, A se debe obtener a partir de datos que no impliquen una extrapolación de valores muy alejados.



Autoevaluación 25.6 Determinar E_a y A a partir de los siguientes datos:

T/K	300	350	400	450	500
$k/(L\ mol^{-1}\ s^{-1})$	7.9×10^6	3.0×10^7	7.9×10^7	1.7×10^8	3.2×10^8

[$8 \times 10^{10}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$, $23\ kJ\ mol^{-1}$]



25.11 Representación de Arrhenius utilizando los datos del Ejemplo 25.5.

El hecho de que E_a venga dada por la pendiente de $\ln k$ frente a $1/T$ significa que cuanto más elevada sea la energía de activación, mayor será la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura (más pronunciada es la pendiente). *Una energía de activación elevada significa que la constante de velocidad depende fuertemente de la temperatura.* Si una reacción tiene una energía de activación nula, su velocidad es independiente de la temperatura. En algunos casos, la energía de activación es negativa, lo que significa que la velocidad disminuye cuando se incrementa la temperatura; este comportamiento es indicativo de que la reacción tiene un mecanismo complejo.

La dependencia con la temperatura de algunas reacciones no es del tipo Arrhenius, en el sentido de que no se obtiene una línea recta cuando se representa $\ln k$ frente a $1/T$. Sin embargo, aun así se puede definir una energía de activación como

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} \qquad [25]$$

Esta definición se reduce a la anterior (pendiente de una línea recta) para una energía de activación independiente de la temperatura. Sin embargo, la Ec. 25 es más general que la Ec. 24, ya que permite obtener E_a a partir de la pendiente (a la temperatura de interés) de la representación de ln k frente a $1/T$, incluso si la representación de Arrhenius no es una línea recta. Un comportamiento no-Arrhenius suele indicar que el efecto túnel cuántico juega un papel importante en la reacción.

(b) Interpretación de los parámetros

En este capítulo se contemplan los parámetros de Arrhenius como unas magnitudes puramente empíricas que permiten interpretar la variación de la constante de velocidad con la temperatura. Sin embargo, resulta interesante anticipar la interpretación de E_a de la Sección 27.1, que se deduce de escribir la Ec. 24 en la forma

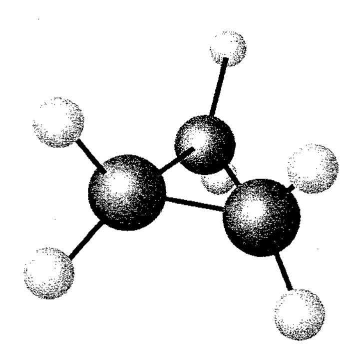
$$k = Ae^{-E_a/RT} \tag{26}$$

Se verá que *la energía de activación es la energía cinética mínima que deben tener los reactivos para poder formar productos.* Por ejemplo, en una reacción en fase gas las colisiones que se dan en un segundo son muy numerosas, pero sólo una pequeña porción son suficientemente energéticas como para producir una reacción. La fracción de colisiones con una energía cinética superior a la energía E_a viene dada por la distribución de Boltzmann según $e^{-E_a/RT}$. Así, el factor exponencial de la Ec. 26 se puede interpretar como la fracción de colisiones que tienen suficiente energía como para producir una reacción.

El factor preexponencial es una medida de la velocidad a la que ocurren las colisiones, independientemente de su energía. Así pues, el producto de A por el factor exponencial $e^{-E_a/RT}$ da la velocidad de las colisiones *efectivas*. Estos aspectos se desarrollarán con más detalle en el Capítulo 27 y se verá que tienen su análogo en reacciones en fase líquida.

Interpretación de las ecuaciones de velocidad

La justificación de los datos cinéticos en función de un determinado mecanismo de reacción constituye la segunda etapa del estudio cinético.



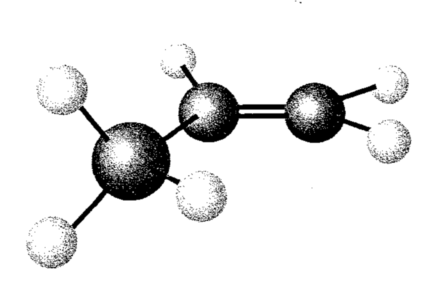
1 Ciclopropano

25.6 Reacciones elementales

La mayoría de las reacciones tienen lugar en una secuencia de etapas conocidas como **reacciones elementales**, cada una de las cuales implica un número reducido de moléculas o iones. Una reacción elemental típica es

$$H + Br_2 \longrightarrow HBr + Br$$

(Para una reacción elemental no se especifica el estado físico de las especies en la ecuación química.) Esta ecuación significa que un átomo de H ataca una molécula de Br_2 para producir una molécula de HBr y un átomo de Br. La **molecularidad** de una reacción elemental es el número de especies que se unen para reaccionar. En una **reacción unimolecular** es una única molécula la que reordena sus átomos en una nueva situación, como es la isomerización del ciclopropano (**1**) a propeno (**2**). En una **reacción bimolecular**, dos moléculas colisionan e intercambian energía, átomos o grupos de átomos, o sufren otro tipo de cambios. Es muy importante distinguir entre molecularidad y orden:



2 Propeno

El **orden de reacción** es una magnitud empírica, que se obtiene a partir de la ecuación de velocidad experimental.

La **molecularidad** se refiere a una reacción elemental propuesta como etapa individual de un mecanismo.

La ecuación de velocidad de una reacción unimolecular elemental es de primer orden respecto al reactivo:

$$A \longrightarrow P \qquad \frac{d[A]}{dt} = -k[A] \tag{27}$$

siendo P los productos (se pueden formar distintas especies). Una reacción unimolecular es de primer orden porque el número de moléculas de A que desaparecen en un intervalo corto de tiempo es proporcional al número total de moléculas que pueden desaparecer (el número de moléculas que pueden desaparecer en un mismo intervalo de tiempo es diez veces mayor cuando hay 1000 moléculas de A que cuando hay 100), de modo que la velocidad de descomposición de A es proporcional a su concentración molar.

Una reacción elemental bimolecular tiene una ecuación de velocidad:

$$A + B \longrightarrow P \qquad \frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \tag{28}$$

La reacción bimolecular es de segundo orden porque su velocidad es proporcional a la velocidad con que se encuentran los reactivos, que a su vez es proporcional a su concentración. Por tanto, si se considera que una reacción bimolecular es elemental, se escribe una ecuación de velocidad como la anterior y se pasa a su comprobación. Se cree que reacciones bimoleculares elementales pueden justificar muchas reacciones homogéneas, tales como la dimerización de alquenos y dienos y reacciones del tipo

$$CH_3I\ (alc) + CH_3CH_2O^-\ (alc) \longrightarrow CH_3OCH_2CH_3\ (alc) + I^-\ (alc)$$

(donde "alc" significa disolución alcohólica) para las que se propone un mecanismo de reacción que transcurre a través de una única etapa elemental

$$CH_3I + CH_3CH_2O^- \longrightarrow CH_3OCH_2CH_3 + I^-$$

Este mecanismo es consistente con la ecuación de velocidad observada

$$v = k\,[CH_3I][CH_3CH_2O^-] \tag{29}$$

Posteriormente veremos cómo relacionar etapas elementales en un mecanismo y cómo deducir la ecuación de velocidad. Es necesario destacar que *si una reacción es una etapa elemental bimolecular, tiene una ecuación de velocidad de segundo orden, pero si una ecuación es de segundo orden, la reacción puede ser compleja.* Para proponer un mecanismo hay que realizar una investigación detallada del sistema, detectando si durante el transcurso de la reacción aparecen productos colaterales o intermedios. Un análisis de este tipo es el que permitió establecer que la reacción $H_2\ (g) + I_2\ (g) \rightarrow 2HI\ (g)$ era una reacción compleja, aunque durante muchos años se había pensado que era un buen ejemplo de reacción elemental bimolecular en la que los átomos cambiaban de compañero durante la colisión.

25.7 Reacciones elementales consecutivas

Algunas reacciones tienen lugar a través de la formación de un intermedio (I) como las reacciones unimoleculares consecutivas:

$$A \xrightarrow{k_a} I \xrightarrow{k_b} P$$

Como ejemplo, la desaparición de una familia radiactiva

$$^{239}U \xrightarrow{23.5\ \text{min}} {}^{239}Np \xrightarrow{2.35\ \text{días}} {}^{239}Pu$$

(Los tiempos son vidas medias.) Para obtener las características de este tipo de reacciones, hay que establecer las ecuaciones de velocidad para el cambio neto de concentración de cada una de las especies.

(a) Variación de la concentración con el tiempo

La velocidad de la descomposición unimolecular de A es

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_a[A] \tag{30}$$

y A no es repuesto. El intermedio I se forma a partir de A (a una velocidad k_a[A]) y desaparece para formar P (a una velocidad k_b[I]). Por tanto, la velocidad neta de formación de I viene dada por

$$\frac{d[I]}{dt} = k_a[A] - k_b[I] \tag{31}$$

El producto P se forma a partir de la desaparición unimolecular de I:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[I] \tag{32}$$

Supongamos que inicialmente sólo existe A a una concentración $[A]_0$.

La primera ecuación de velocidad, Ec. 30, es una ecuación ordinaria de primer orden y

$$[A] = [A]_0 e^{-k_a t} \tag{33}$$

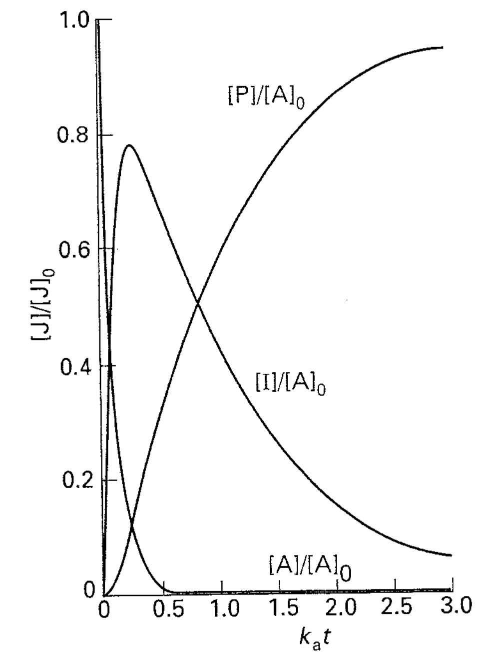
Cuando se sustituye esta expresión en la Ec. 31 y sabiendo que $[I]_0 = 0$, la solución es

$$[I] = \frac{k_a}{k_b - k_a}(e^{-k_a t} - e^{-k_b t})[A]_0 \tag{34}$$

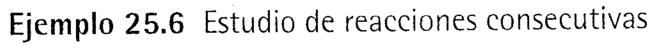
En todo momento se cumple que $[A]_0 = [A] + [I] + [P]$, de manera que,

$$[P] = \left\{1 + \frac{k_a e^{-k_b t} - k_b e^{-k_a t}}{k_b - k_a}\right\}[A]_0 \tag{35}$$

La concentración del intermedio I pasa por un máximo y después cae a cero (Fig. 25.12), mientras que la concentración del producto P aumenta desde cero hasta $[A]_0$.



25.12 Concentraciones de A, I y P para el esquema de reacciones consecutivas A → I → P. Las curvas son la representación de las Ecs. 33-35 con $k_a = 10k_b$. Si el intermedio I es un producto deseado, es importante poder predecir en qué momento su concentración es máxima; ver Ejemplo 25.6.



Ejemplo 25.6 Estudio de reacciones consecutivas

En un proceso industrial discontinuo la sustancia A se transforma en el producto deseado I que a su vez se descompone en el producto carente de valor C, siendo cada etapa de primer orden. ¿Cuánto tardará el producto I en alcanzar su concentración máxima?

Método La dependencia temporal de la concentración de I viene dada por la Ec. 34. Se puede calcular el tiempo en el que [I] pasa por el máximo, t_{max}, calculando d[I]/dt e igualando a cero.

Respuesta A partir de la Ec. 34 se obtiene

$$\frac{d[I]}{dt} = -\frac{k_a[A]_0(k_a e^{-k_a t} - k_b e^{-k_b t})}{k_b - k_a}$$

Esta velocidad es igual a cero cuando

$$k_a e^{-k_a t} = k_b e^{-k_b t}$$

De manera que,

$$t_{max} = \frac{1}{k_a - k_b}\ln\frac{k_a}{k_b}$$

Comentario Para un valor dado de k_a, a medida que aumenta k_b aumentan tanto el tiempo necesario para alcanzar el máximo de [I] como el rendimiento de la reacción.

Autoevaluación 25.7 Calcular la concentración máxima de I y justificar la última afirmación.

$[[I]_{max}/[A]_0 = (k_a/k_b)^c,\ c = k_b/(k_b - k_a)]$

(b) La etapa determinante de la velocidad

Supongamos ahora que $k_b \gg k_a$; en este caso cualquier molécula de I que se forma desaparece rápidamente para formar P. Dado que

$$e^{-k_b t} \ll e^{-k_a t} \qquad k_b - k_a \approx k_b$$

la Ec. 35 se reduce a

$$[P] \approx (1 - e^{-k_a t})[A]_0 \qquad (36)$$

que muestra que la formación del producto P depende solamente de la menor de las constantes. Esto significa que la velocidad de formación de P depende de la velocidad a la que se forma I, no de la velocidad a la que I se transforma en P. Por este motivo, la etapa A → I se conoce como la **etapa determinante de la velocidad**. La existencia de esta etapa se ha comparado con la construcción de una carretera de seis carriles hasta un puente de un solo carril: el tráfico está limitado por la velocidad al cruzar el puente. Consideraciones análogas se aplican a mecanismos más complejos y, en general, la etapa determinante de la velocidad es la que tiene la menor constante de velocidad.

(c) La aproximación del estado estacionario

Probablemente no habrá pasado desapercibido el hecho de que la complejidad matemática aumenta considerablemente tan pronto como el mecanismo tiene más de un par de etapas. Un esquema de reacción que implique varias etapas es prácticamente irresoluble de forma analítica, haciendo necesario el uso de métodos alternativos. Una aproximación consiste en resolver las ecuaciones de velocidad numéricamente, aunque la alternativa más utilizada es conseguir ecuaciones más manejables mediante alguna aproximación.

La **aproximación del estado estacionario** considera que, después de un **período de inducción** inicial, tiempo en el que la concentración de los intermedios, I, aumenta desde cero, la velocidad de variación de las concentraciones de todos los intermedios es muy pequeña durante el resto de la reacción (Fig. 25.13):

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0 \qquad (37)$$

Esta aproximación simplifica enormemente la discusión de los esquemas de reacción. Por ejemplo, cuando se aplica la aproximación al mecanismo de reacciones consecutivas de primer orden, introduciendo d[I]/dt = 0 en la Ec. 31 se obtiene

$$k_a[A] - k_b[I] \approx 0$$

De manera que

$$[I] \approx \frac{k_a}{k_b}[A] \qquad (38)$$

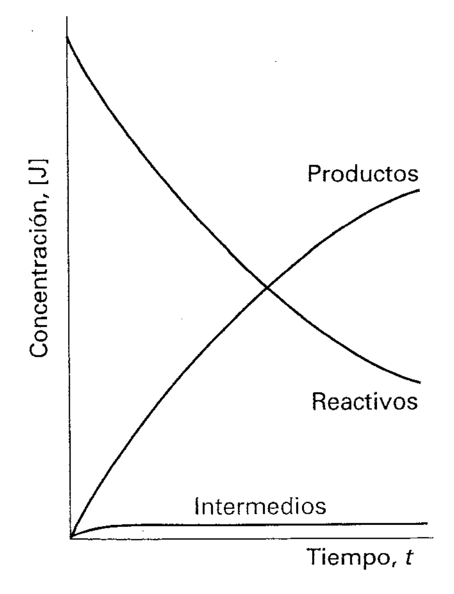
Sustituyendo este valor de [I] en la Ec. 32, ésta se transforma en

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[I] \approx k_a[A] \qquad (39)$$

donde se ve que P se forma a partir de la desaparición de primer orden de A con una constante de velocidad k_a, la constante de velocidad de la etapa más lenta, es decir, de la etapa determinante de la velocidad. Se puede obtener la solución de esta ecuación sustituyendo la expresión para [A], Ec. 33, e integrando:

$$[P] = k_a[A]_0 \int_0^t e^{-k_a t}\, dt = (1 - e^{-k_a t})[A]_0 \qquad (40)$$

Es el mismo resultado (aproximado) que antes, Ec. 36, pero obtenido con más rapidez.



25.13 Fundamento de la aproximación del estado estacionario. Se supone que la concentración de los intermedios permanece pequeña y prácticamente constante durante el transcurso de la reacción.

Ejemplo 25.7 Utilización de la aproximación del estado estacionario

Deducir la ecuación de velocidad para la descomposición del N_2O_5,

$$2N_2O_5\ (g) \longrightarrow 4NO_2\ (g) + O_2\ (g)$$

a partir del siguiente mecanismo:

$$\begin{aligned} N_2O_5 &\longrightarrow NO_2 + NO_3 \quad k_a \\ NO_2 + NO_3 &\longrightarrow N_2O_5 \quad k'_a \\ NO_2 + NO_3 &\longrightarrow NO_2 + O_2 + NO \quad k_b \\ NO + N_2O_5 &\longrightarrow 3NO_2\,. \quad k_c \end{aligned}$$

Método En primer lugar hay que identificar los intermedios (especies que aparecen en alguna etapa pero no en la reacción global) y obtener una expresión para sus velocidades netas de formación. Todas estas velocidades se igualan a cero y se resuelve el sistema de ecuaciones algebraicamente.

Respuesta Los intermedios son el NO y el NO_3; las velocidades netas de cambio de sus concentraciones son:

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_b[NO_2][NO_3] - k_c[NO][N_2O_5] \approx 0$$

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_a[N_2O_5] - k'_a[NO_2][NO_3] - k_b[NO_2][NO_3] \approx 0$$

La velocidad de cambio neto del N_2O_5 es

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k_a[N_2O_5] + k'_a[NO_2][NO_3] - k_c[NO][N_2O_5]$$

y reemplazando las concentraciones de los intermedios a partir de las ecuaciones anteriores se obtiene:

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -\frac{2k_ak_b[N_2O_5]}{k'_a + k_b}$$

Comentario La descomposición del N_2O_5 es problemática porque a bajas concentraciones su velocidad disminuye más de lo esperado. Se cree que esta disminución es debida al cambio de las constantes de velocidad (particularmente k'_a).

Autoevaluación 25.8 Deducir la ecuación de velocidad para la descomposición del ozono a partir de la reacción $2O_3\ (g) \rightarrow 3O_2\ (g)$, basándose en el mecanismo (incompleto):

$$\begin{aligned} O_3 &\longrightarrow O_2 + O \quad k_a \\ O_2 + O &\longrightarrow O_3 \quad k'_a \\ O + O_3 &\longrightarrow 2O_2 \quad k_b \end{aligned}$$

$[d[O_3]/dt = -k_ak_b[O_3]^2/\,(k'_a[O_2] + k_b[O_3])]$

(d) Preequilibrio

Después de la secuencia sencilla de reacciones consecutivas, consideremos ahora un caso más complejo en el que el intermedio I alcanza el equilibrio con los reactivos A y B:

$$A + B \rightleftharpoons I \rightarrow P \qquad (41)$$

Las constantes de velocidad son k_a y k'_a para las reacciones directa e inversa del equilibrio y k_b para la etapa final. Este esquema incluye un **preequilibrio** en el que un intermedio está en equilibrio con los reactivos. Un preequilibrio aparece cuando las velocidades de forma-

ción de los intermedios y de su reconversión en reactivos son mucho más rápidas que la velocidad de formación de productos. Así, la condición es posible cuando $k_a' \gg k_b$ pero no cuando $k_b \gg k_a'$. Dado que se supone que A, B e I están en equilibrio,

$$K = \frac{[I]}{[A][B]} \qquad K = \frac{k_a}{k_a'} \tag{42}$$

Al escribir estas ecuaciones se está suponiendo que la reacción de I para formar P es demasiado lenta para afectar al mantenimiento del preequilibrio (ver Ejemplo 25.8). La velocidad de formación de P se puede escribir como:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[I] = k_b K[A][B] \tag{43}$$

Esta ecuación tiene la forma de una ecuación de velocidad de segundo orden con una constante de velocidad compuesta:

$$\frac{d[P]}{dt} = K[A][B] \qquad k = k_b K = \frac{k_a k_b}{k_a'} \tag{44}$$

Ejemplo 25.8 Análisis de un preequilibrio

Repetir los cálculos del preequilibrio pero sin ignorar el hecho de que I desaparece lentamente para formar P.

Método Empezar obteniendo los cambios de concentración de todas las especies y aplicando la aproximación del estado estacionario a I. Utilizar la expresión resultante para obtener la velocidad de cambio de la concentración de P.

Respuesta Las velocidades netas de cambio de P e I son:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[I]$$

$$\frac{d[I]}{dt} = k_a[A][B] - k_a'[I] - k_b[I] \approx 0$$

Resolviendo la segunda ecuación se obtiene

$$[I] \approx \frac{k_a[A][B]}{k_a' + k_b}$$

Sustituyendo en la velocidad de formación de P:

$$\frac{d[P]}{dt} \approx k[A][B] \qquad k = \frac{k_a k_b}{k_a' + k_b}$$

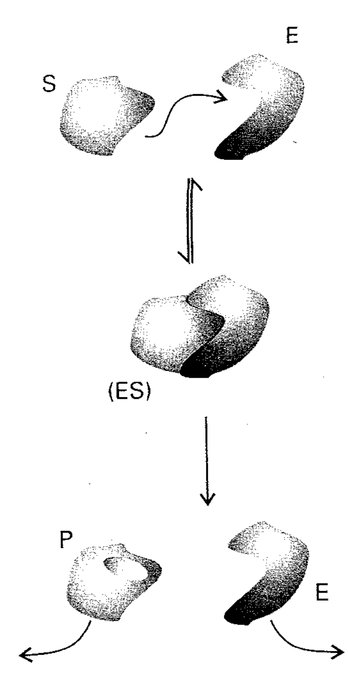
Comentario Esta expresión se reduce a la de la Ec. 44 cuando la constante de velocidad para la desaparición de I hacia productos es mucho menor que la de su reconversión a reactivos, $k_b \ll k_a'$.

Autoevaluación 25.9 Mostrar que un mecanismo de preequilibrio en el que $2A \rightleftharpoons I$ (K) seguido por $I + B \rightarrow P$ (k_b) conduce a una ecuación de velocidad de tercer orden.

[$d[P]/dt = k_b K[A]^2[B]$]

(e) El mecanismo de Michaelis-Menten

Un ejemplo de reacción en la que se forma un intermedio es el **mecanismo de Michaelis-Menten** para la acción enzimática. La velocidad de una reacción catalizada por enzimas en la que el sustrato S se convierte en productos P depende de la concentración de la enzima E,



25.14 Base del mecanismo de Michaelis-Menten para la acción enzimática. Solamente se muestra un fragmento de la gran molécula de la enzima.

aunque ésta no sufra ningún cambio neto. El mecanismo propuesto, ilustrado en la Figura 25.14, es

$$E + S \rightleftharpoons ES \rightarrow P + E \qquad k_a, k_a', k_b \tag{45}$$

donde ES representa un estado en el que la enzima está ligada al sustrato. Este mecanismo tiene la misma forma que el expuesto en el Ejemplo 25.8, de modo que se puede concluir

$$[ES] = \frac{k_a[E][S]}{k_a' + k_b} \tag{46}$$

siendo [E] y [S] las concentraciones de enzima y sustrato libres. Si $[E]_0$ es la concentración total de enzima,

$$[E] + [ES] = [E]_0 \tag{47}$$

Dado que sólo se añade una pequeña cantidad de enzima, la concentración de sustrato libre es prácticamente la misma que la total y se puede ignorar que [S] difiere ligeramente de $[S]_{total}$. Por tanto,

$$[ES] = \frac{k_a([E]_0 - [ES])[S]}{k_a' + k_b} \tag{48}$$

que se reordena a

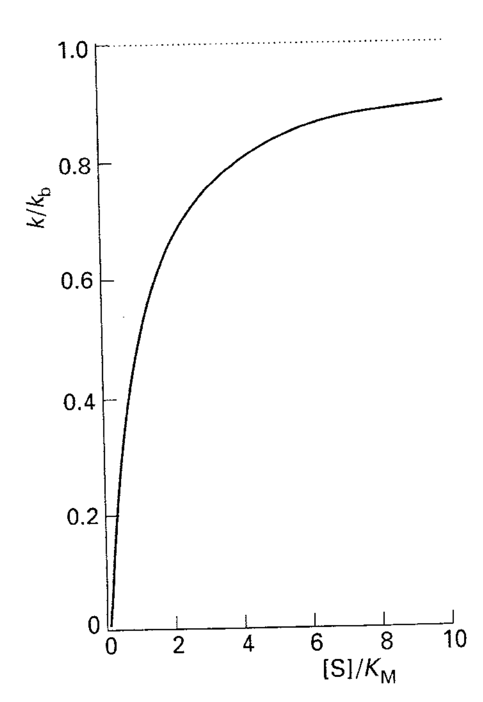
$$[ES] = \frac{k_a[E]_0[S]}{k_a' + k_b + k_a[S]} \tag{49}$$

Se deduce que la velocidad de formación de producto es

$$\frac{d[P]}{dt} = k[E]_0 \qquad k = \frac{k_b[S]}{K_M + [S]} \tag{50}$$

siendo la **constante de Michaelis**, K_M,

$$K_M = \frac{k_a' + k_b}{k_a} \tag{51}$$



25.15 Variación de la constante de velocidad efectiva, *k*, con la concentración de sustrato, según el mecanismo de Michaelis-Menten.

Según la Ec. 50 la velocidad de la enzimólisis varía linealmente con la concentración de enzima y de una forma más compleja con la de sustrato (Fig. 25.15). Así, cuando $[S] \gg K_M$, la Ec. 50 se reduce a

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[E]_0 \tag{52}$$

que es de orden cero respecto a S. Este resultado significa que bajo estas condiciones la velocidad es constante: hay tanto S que su concentración permanece constante aunque se formen productos. Además, la velocidad de formación de productos es máxima, de manera que $k_b[E]_0$ se conoce como la **velocidad máxima** de la enzimólisis y a su vez k_b se conoce como la **constante catalítica máxima**. Cuando hay tan poco S que $[S] \ll K_M$, la velocidad de formación de productos es

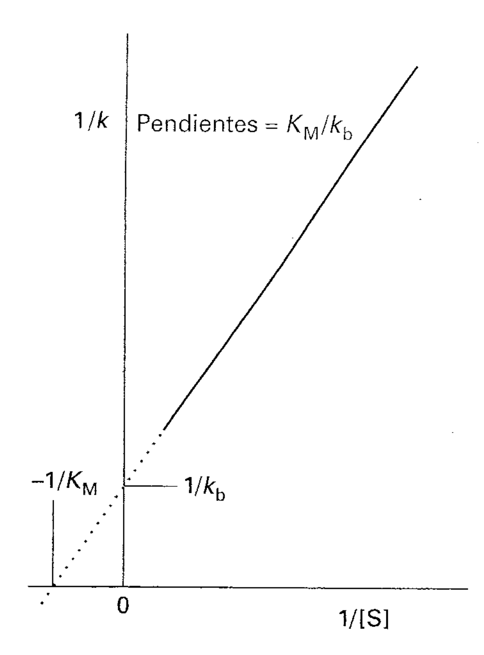
$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_b}{K_M}[E]_0[S] \tag{53}$$

Ahora la velocidad es proporcional tanto a [S] como a $[E]_0$.

A partir de la Ec. 50 se deduce que

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_b} + \frac{K_M}{k_b[S]} \tag{54}$$

Por tanto, la **representación de Lineweaver-Burk** de $1/k$ frente a $1/[S]$ proporcionará k_b (a partir de la ordenada en el origen) y K_M (a partir de la pendiente K_M/k_b, Fig. 25.16). Sin embargo, la representación no permite obtener las constantes individuales k_a y k_a' que aparecen en K_M. La técnica de flujo retenido puede proporcionar los datos adicionales ya que se puede obtener la velocidad de formación del complejo enzima-sustrato registrando su



25.16 Representación de Lineweaver-Burk para el análisis de una enzimólisis, de acuerdo con el mecanismo de Michaelis-Menten, y significado de la pendiente y ordenada en el origen.

concentración después de la mezcla de enzima y sustrato. Este procedimiento proporciona k_a; k_a' se puede obtener combinando los resultados con K_M.

25.8 Reacciones unimoleculares

Numerosas reacciones en fase gas, tal como la isomerización del ciclopropano mencionada anteriormente, siguen una cinética de primer orden:

$$ciclo\text{-}C_3H_6 \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 \qquad v = k\,[ciclo\text{-}C_3H_6] \tag{55}$$

El problema en la interpretación de las ecuaciones de velocidad de primer orden es que, presumiblemente, una molécula adquiere la energía necesaria para reaccionar por colisión con otras moléculas, pero si las colisiones son bimoleculares, ¿cómo pueden conducir a una ecuación de velocidad de primer orden? Las reacciones de primer orden en fase gas se conocen normalmente como "reacciones unimoleculares" porque incluyen una etapa elemental unimolecular en la que una molécula de reactivo se transforma en producto. Sin embargo, el término unimolecular debe emplearse con cuidado porque el mecanismo global incluye tanto etapas unimoleculares como bimoleculares.

(a) Mecanismo de Lindemann-Hinshelwood

La primera explicación acertada de las reacciones unimoleculares fue propuesta por Frederick Lindemann en 1921 y elaborada por Cyril Hinshelwood. En el **mecanismo de Lindemann-Hinshelwood** se supone que una molécula de reactivo A se transforma en una molécula energéticamente excitada por colisión con otra molécula de A (Fig. 25.17):

$$A + A \longrightarrow A^* + A \qquad \frac{d[A^*]}{dt} = k_a[A]^2 \tag{56}$$

La molécula excitada puede perder su exceso de energía por colisión con otra molécula:

$$A + A^* \longrightarrow A + A \qquad \frac{d[A^*]}{dt} = -k_a'[A][A^*] \tag{57}$$

Alternativamente, la molécula excitada puede transformarse en productos, P, mediante una transformación unimolecular:

$$A^* \longrightarrow P \qquad \frac{d[A^*]}{dt} = -k_b[A^*] \tag{58}$$

Si la etapa unimolecular es suficientemente lenta para ser la determinante de la velocidad, la reacción global será de primer orden, tal como se observa experimentalmente. Esta conclusión se puede demostrar explícitamente aplicando la aproximación del estado estacionario a la velocidad neta de formación de A*:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_a[A]^2 - k_a'[A][A^*] - k_b[A^*] \approx 0 \tag{59}$$

La solución de esta ecuación es:

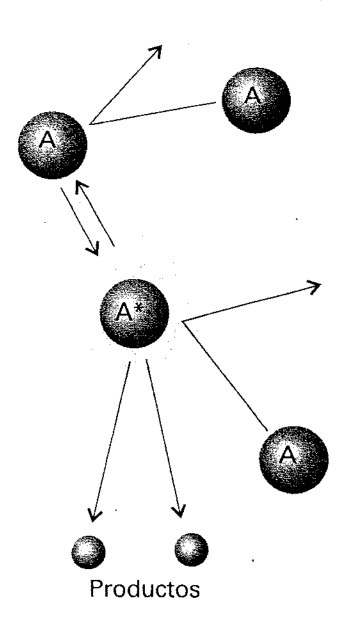
$$[A^*] = \frac{k_a[A]^2}{k_b + k_a'[A]} \tag{60}$$

de manera que la velocidad de formación de productos P viene dada por

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[A^*] = \frac{k_a k_b[A]^2}{k_b + k_a'[A]} \tag{61}$$

En estas condiciones la ecuación de velocidad no es de primer orden. Si la velocidad de desactivación mediante las colisiones entre A* y A es mucho mayor que la velocidad de la transformación unimolecular, lo que significa que

$$k_a'[A^*][A] \gg k_b[A^*] \qquad \text{o bien } k_a'[A] \gg k_b$$



25.17 Representación del mecanismo de Lindemann-Hinshelwood para una reacción unimolecular. La especie A se excita por colisión con A; la molécula excitada A* se puede desactivar por colisión con A o desaparecer en un proceso unimolecular para formar productos.

se puede despreciar k_b en el denominador y obtener

$$\frac{d[P]}{dt} \approx k[A] \qquad k = \frac{k_a k_b}{k'_a} \tag{62}$$

La Ec. 62 es una ecuación de velocidad de primer orden, como se quería demostrar.

Se puede comprobar si el mecanismo de Lindemann-Hinshelwood se ajusta a una determinada reacción porque predice que al disminuir la concentración de A (y, por tanto, la presión parcial), la reacción debe pasar a ser de segundo orden. Así, cuando $k'_a[A] \ll k_b$, la Ec. 61 se transforma en

$$\frac{d[P]}{dt} \approx k_a[A]^2 \tag{63}$$

El razonamiento físico para este cambio de orden es que a bajas presiones la etapa determinante de la velocidad es la formación bimolecular de A*. Si se escribe la ecuación de velocidad completa, Ec. 61, como

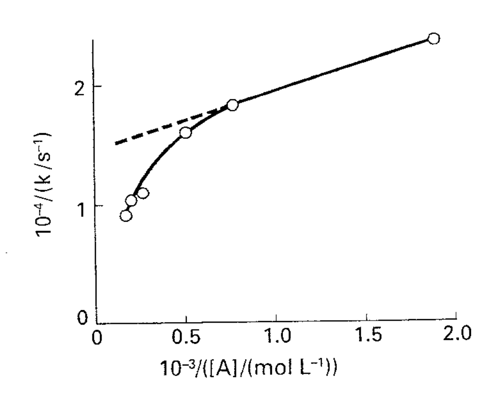
$$\frac{d[P]}{dt} = k[A] \qquad k = \frac{k_a k_b[A]}{k_b + k'_a[A]} \tag{64}$$

la expresión para la constante de velocidad efectiva, k, se puede reordenar como

$$\frac{1}{k} = \frac{k'_a}{k_a k_b} + \frac{1}{k_a[A]} \tag{65}$$

Por lo tanto, de ser cierta la teoría, la representación de $1/k$ frente a $1/[A]$ debe ser una línea recta.

El mecanismo de Lindemann-Hinshelwood es capaz de explicar el comportamiento general de las reacciones unimoleculares, pero no el detalle de tales reacciones. La Figura 25.18 muestra una representación típica de $1/k$ frente a $1/[A]$, observándose una clara curvatura que indica que a presiones elevadas ($1/[A]$ pequeños) se obtiene un valor grande de k (pequeño de $1/k$), superior al que el que cabría esperar por extrapolación lineal de los datos a bajas presiones ($1/[A]$ altos).



25.18 Dependencia de la isomerización unimolecular del *trans*-CHD=CHD con la presión; se observa la fuerte desviación de la línea recta prevista por la Ec. 65, según un mecanismo de Lindemann-Hinshelwood.

(b) Energía de activación de una reacción compuesta

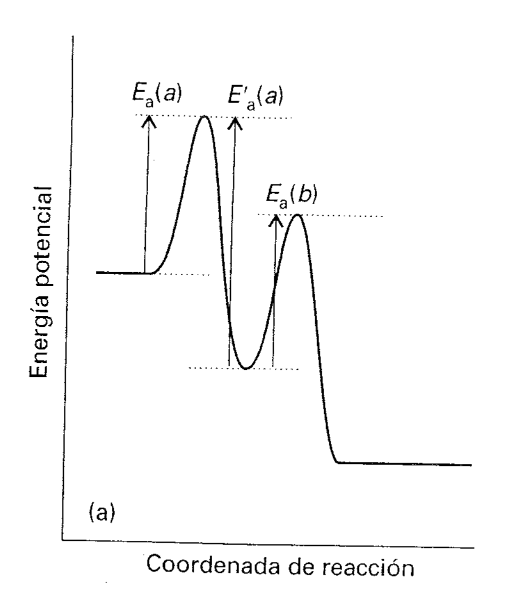
Aunque la velocidad de cada etapa elemental de un mecanismo complejo aumente con la temperatura, mostrando un comportamiento tipo Arrhenius, ¿cabe esperar lo mismo para una reacción compuesta? Para responder a esta pregunta considérese el límite a altas presiones del mecanismo de Lindemann-Hinshelwood, expresado en la Ec. 62. Si cada una de las constantes de velocidad tiene una dependencia con la temperatura tipo Arrhenius, se puede aplicar la Ec. 26 a cada una de ellas y obtener

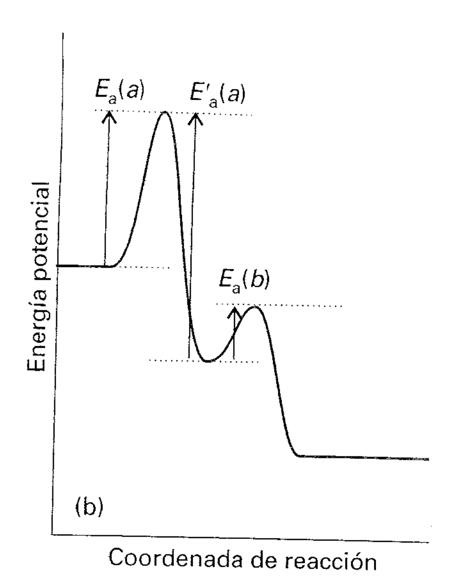
$$k = \frac{k_a k_b}{k'_a} = \frac{(A(a)e^{-E_a(a)/RT})(A(b)e^{-E_a(b)/RT})}{(A'(a)e^{-E'_a(a)/RT})} = \frac{A(a)A(b)}{A'(a)} e^{-\{E_a(a)+E_a(b)-E'_a(a)\}/RT} \tag{66}$$

Esto significa que la constante de velocidad compuesta, k, tiene un comportamiento tipo Arrhenius con una energía de activación que viene dada por:

$$E_a = E_a(a) + E_a(b) - E'_a(a) \tag{67}$$

Además, dado que $E_a(a) + E_a(b) > E'_a(a)$, la energía de activación es positiva y la velocidad aumenta con la temperatura. Sin embargo, puede suceder que $E_a(a) + E_a(b) < E'_a(a)$ (Fig. 25.19), en cuyo caso la energía de activación es negativa y la velocidad disminuye con la temperatura. Este comportamiento significa que la reacción inversa (la desactivación de A*) es tan sensible a la temperatura que su velocidad aumenta bruscamente al incrementar la temperatura y disminuye la concentración estacionaria de A*. No es probable que un meca-





25.19 Para una reacción con un preequilibrio deben considerarse tres energías de activación, dos correspondientes a las etapas reversibles del preequilibrio y una a la etapa final. Las magnitudes relativas de estas energías de activación determinan que la energía de activación global sea (a) positiva o (b) negativa.

nismo de Lindemann-Hinshelwood muestre este tipo de comportamiento porque la desactivación de A* tiene una energía de activación baja, pero existen mecanismos análogos para los que se han observado energías de activación negativas.

Si se examina la ecuación de velocidad general, Ec. 61, se ve claramente que es difícil predecir la dependencia con la temperatura, ya que cada constante de velocidad en la expresión de k aumenta con la temperatura y, por tanto, el resultado depende de si dominan los términos del numerador o los del denominador. El hecho de que tantas reacciones muestren un comportamiento tipo Arrhenius con energías de activación positivas sugiere que su ecuación de velocidad se aproxima más a la forma "simple" de la Ec. 63 que a la de la Ec. 61 y que la dependencia con la temperatura viene determinada por la energía de activación de la etapa determinante de la velocidad. Una reacción enzimática puede presentar una dependencia con la temperatura aún más compleja, dado que la enzima se puede desnaturalizar al incrementar la temperatura, dejando así de ejercer su función.

Ideas clave

- ☐ cinética química

Cinética química empírica

25.1 Técnicas experimentales
- ☐ análisis a tiempo real
- ☐ método de extinción
- ☐ método de flujo
- ☐ técnica de flujo retenido
- ☐ fotólisis de flash

25.2 Velocidades de reacción
- ☐ velocidad de desaparición
- ☐ velocidad de formación
- ☐ velocidad de reacción (1)
- ☐ constante de velocidad
- ☐ ecuación de velocidad (3)
- ☐ orden de reacción (5)
- ☐ reacción de primer orden
- ☐ orden global
- ☐ ecuación de velocidad de orden cero (7)
- ☐ método de aislamiento
- ☐ ecuación de velocidad de pseudo-primer orden
- ☐ método de las velocidades iniciales

25.3 Ecuaciones de velocidad integradas
- ☐ ecuación de velocidad integrada
- ☐ ecuación de velocidad integrada de primer orden (10)
- ☐ vida media (11)
- ☐ ecuación de velocidad integrada de segundo orden (12)
- ☐ vida media de un proceso de segundo orden (13)

25.4 Reacciones que tienden al equilibrio
- ☐ ecuaciones de velocidad reversibles integradas
- ☐ constantes de equilibrio y constantes de velocidad (21)
- ☐ relajación
- ☐ salto de temperatura
- ☐ salto de presión

25.5 Dependencia de las velocidades de reacción con la temperatura
- ☐ ecuación de Arrhenius (24)
- ☐ factor preexponencial
- ☐ factor de frecuencia
- ☐ energía de activación
- ☐ parámetros de Arrhenius
- ☐ definición formal de la energía de activación (25)

Interpretación de las ecuaciones de velocidad

25.6 Reacciones elementales
- ☐ reacción elemental
- ☐ molecularidad
- ☐ reacción unimolecular

- ☐ reacción bimolecular
- ☐ ecuaciones de velocidad para reacciones elementales (27, 28)

25.7 Reacciones elementales consecutivas

- ☐ ecuación de velocidad integrada para reacciones consecutivas
- ☐ etapa determinante de la velocidad
- ☐ aproximación del estado estacionario (37)
- ☐ período de inducción
- ☐ preequilibrio (41)
- ☐ mecanismo de Michaelis-Menten
- ☐ constante de Michaelis
- ☐ velocidad máxima de enzimólisis (52)
- ☐ constante catalítica máxima
- ☐ representación de Lineweaver-Burk (54)

25.8 Reacciones unimoleculares

- ☐ mecanismo de Lindemann-Hinshelwood
- ☐ constante de velocidad efectiva (65)
- ☐ energía de activación compuesta (67)

Lecturas adicionales

Artículos de interés general

E. Levin y J.G. Eberhart, Simplified rate-law integration for reactions that are first-order in each of the two reactants. *J. Chem. Educ.* **66**, 705 (1989).

M.N. Berberan-Santos y J.M.G. Martinho, Integration of kinetic rate equations by matrix methods. *J. Chem. Educ.* **67**, 375 (1990).

J.C. Reeve, Some provocative opinions of the terminology of chemical kinetics. *J. Chem. Educ.* **68**, 728 (1991).

H. Maskill, The extent of reaction and chemical kinetics. *Educ. in Chem.* **21**, 122 (1984).

S.R. Logan, The meaning and significance of "the activation energy" of a chemical reaction. *Educ. in Chem.* **23**, 148 (1986).

J.G. Eberhardt y E. Levin, A simplified integration technique for creation rate laws of integral order in several substances. *J. Chem. Educ.* **72**, 193 (1995).

G.I. Gellene, Application of kinetic approximations to the $A + B \rightleftarrows C$ reaction system. *J. Chem. Educ.* **72**, 196 (1995).

S. Bluestone y K.Y. Yan, A method to find the rate constants in chemical kinetics of a complex reaction. *J. Chem. Educ.* **72**, 884 (1995).

H. Bisswanger, Proteins and enzymes. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **15**, 185. VCH, New York (1996).

R.W. Carr, Chemical kinetics. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **3**, 345. VCH, New York (1992).

Textos y fuentes de datos e información

M.J. Pilling y P.W. Seakins, *Reaction kinetics*. Oxford University Press (1995).

S.R. Logan, *Fundamentals of chemica kinetics*. Longman, Harlow (1996).

J.I. Steinfeld, J.S. Francisco y W.L. Hase, *Chemical kinetics and dynamics*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1989).

K.A. Connors, *Chemical kinetics*. VCH, Weinheim (1990).

K.J. Laidler, *Chemical kinetics*. Harper & Row, New York (1987).

I.H. Siegel, *Enzyme kinetics*. Wiley-Interscience, New York (1993).

C.H. Bamford y C.F. Tipper (ed.), *Comprehensive chemical kinetics*, vols. 1-26. Elsevier, Amsterdam (1969-86).

R.G. Compton (ed.), *Comprehensive chemical kinetics*, vols. 27-33. Elsevier, Amsterdam (1987-92).

B.B. Chance, Rapid flow methods. En *Techniques of chemistry* (ed. G.G. Hammes), **6B**, 5. Wiley-Interscience, New York (1974).

G.G. Hammes, Temperature-jump methods. In *Techniques of chemistry* (ed. G.G. Hammes), **6B**, 147. Wiley-Interscience, New York (1974).

W. Knoche, Pressure-jump methods. En *Techniques of chemistry* (ed. G.G. Hammes), **6B**, 187. Wiley-Interscience, New York (1974).

Ejercicios

25.1 (a) La velocidad de la reacción $A + 2B \rightarrow 3C + D$ es de 1.0 mol L^{-1} s^{-1}. Establecer las velocidades de formación y desaparición de las distintas especies.

25.1 (b) La velocidad de la reacción $A + 3B \rightarrow C + 2D$ es de 1.0 mol L^{-1} s^{-1}. Establecer las velocidades de formación y desaparición de las distintas especies.

25.2 (a) La velocidad de formación de C a partir de la reacción $2A + B \rightarrow 2C + 3D$ es de 1.0 mol L^{-1} s^{-1}. Establecer la velocidad de reacción y las velocidades de formación o desaparición de A, B y D.

25.2 (b) La velocidad de desaparición de B a partir de la reacción $A + 3B \rightarrow C + 2D$ es de 1.0 mol L^{-1} s^{-1}. Establecer la velocidad de reacción y las velocidades de formación o desaparición de A, C y D.

25.3 (a) La ecuación de velocidad para la reacción del Ejercicio 25.1a es $v = k[A][B]$. ¿Cuáles son las unidades de k? Expresar la ecuación de velocidad en función de las velocidades de formación y desaparición de (a) A, (b) C.

25.3 (b) La ecuación de velocidad para la reacción del Ejercicio 25.1b es $v = k[A][B]^2$. ¿Cuáles son las unidades de k? Expresar la ecuación de velocidad en función de las velocidades de formación y desaparición de (a) A, (b) C.

25.4 (a) La ecuación de velocidad para la reacción del Ejercicio 25.2a es $d[C]/dt = k[A][B][C]$. Expresar la ecuación de velocidad en funcion de la velocidad de reacción; ¿cuáles son las unidades de k?

25.4 (b) La ecuación de velocidad para la reacción del Ejercicio 25.2b es $d[C]/dt = k[A][B][C]^{-1}$. Expresar la ecuación de velocidad en funcion de la velocidad de reacción; ¿cuáles son las unidades de k?

25.5 (a) A 518°C, la velocidad de descomposición de una muestra de acetaldehído gaseoso, a una presión inicial de 363 Torr, es de 1.07 Torr s^{-1} cuando ha reaccionado el 5.0 % y de 0.76 Torr s^{-1} cuando ha reaccionado el 20 %. Determinar el orden de la reacción.

25.5 (b) A 400 K, la velocidad de descomposición de un compuesto gaseoso, a una presión inicial de 12.6 kPa, es de 9.71 Pa s^{-1} cuando ha reaccionado el 10.0 % y de 7. 67 Pa s^{-1} cuando ha reaccionado el 20 %. Determinar el orden de la reacción.

25.6 (a) A 518°C, la vida media para la descomposición de una muestra de acetaldehído (etanal) gaseoso, a una presión inicial de 363 Torr, es de 410 s. Cuando la presión es de 169 Torr, la vida media es de 880 s. Determinar el orden de la reacción.

25.6 (b) A 400 K, la vida media para la descomposición de una muestra de un compuesto gaseoso, a una presión inicial de 55.5 kPa, es de 340 s. Cuando la presión es de 28.9 kPa, la vida media es de 178 s. Determinar el orden de la reacción.

25.7 (a) La constante de velocidad para la descomposición de primer orden del N_2O_5 a partir de la reacción $2N_2O_5\,(g) \rightarrow 4NO_2\,(g) + O_2\,(g)$ es $k = 3.38 \times 10^{-5}\ s^{-1}$, a 25°C. ¿Cuál es el tiempo de vida media para el N_2O_5? ¿Cuál será la presión, inicialmente de 500 Torr, después de (a) 10 s, (b) 10 min de iniciarse la reacción?

25.7 (b) La constante de velocidad para la descomposición de primer orden de un compuesto A a partir de la reacción $2A \rightarrow P$ es $k = 2.78 \times 10^{-7}\ s^{-1}$, a 25°C. ¿Cuál es el tiempo de vida media para A? ¿Cuál será la presión, inicialmente de 32.1 kPa, después de (a) 10 h, (b) 50 h de iniciarse la reacción?

25.8 (a) Se estudia una reacción de segundo orden del tipo $A + B \rightarrow P$ en una disolución que es inicialmente 0.050 mol L^{-1} en A y 0.080 mol L^{-1} en B. Después de 1.0 h, la concentración de A se ha reducido a 0.020 mol L^{-1}. (a) Calcular la constante de velocidad. (b) ¿Cuál es el tiempo de vida media de los reactivos?

25.8 (b) Se estudia una reacción de segundo orden del tipo $A + 2B \rightarrow P$ en una disolución que es inicialmente 0.075 mol L^{-1} en A y 0.080 mol L^{-1} en B. Después de 1.0 h, la concentración de A se ha reducido a 0.045 mol L^{-1}. (a) Calcular la constante de velocidad. (b) ¿Cuál es el tiempo de vida media de los reactivos?

25.9 (a) Si las ecuaciones de velocidad se expresan en (a) concentraciones en moles por litro, (b) presiones en kilopascales, ¿cuáles son las unidades de las constantes de velocidad de orden 2 y de orden 3?

25.9 (b) Si las ecuaciones de velocidad se expresan en (a) concentraciones en moles por metro cúbico, (b) presiones en newtons por metro cuadrado, ¿cuáles son las unidades de las constantes de velocidad de orden 2 y de orden 3?

25.10 (a) La vida media de la descomposición radiactiva de primer orden del ^{14}C es de 5730 años (emite rayos β con una energía de 0.16 MeV). Una muestra arqueológica contiene madera que sólo tiene el 72 % del ^{14}C encontrado en los árboles vivos. ¿Cuál es su edad?

25.10 (b) Uno de los riesgos de las explosiones nucleares es la generación de ^{90}Sr y su posterior incorporación en los huesos reemplazando al calcio. Este núcleo emite rayos β con una energía de 0.55 MeV y tiene una vida media de 28.1 años. Suponiendo que un recién nacido absorbe 1.00 μg, ¿qué cantidad permanecerá después de (a) 18 años, (b) 70 años si no se pierde nada metabólicamente?

25.11 (a) La constante de velocidad para la reacción de segundo orden

$$CH_3COOC_2H_5\,(aq) + OH^-\,(aq) \longrightarrow CH_3CO_2^-\,(aq) + CH_3CH_2OH\,(aq)$$

es 0.11 L $mol^{-1}\ s^{-1}$. ¿Cuál es la concentración de éster después de (a) 10 s, (b) 10 min, si el acetato de etilo se añade al hidróxido de sodio de manera que las concentraciones iniciales son [NaOH] = 0.050 mol L^{-1} y $[CH_3COOC_2H_5]$ = 0.100 mol L^{-1}?

25.11 (b) La constante de velocidad para la reacción de segundo orden $A + 2B \rightarrow C + D$ es 0.21 L $mol^{-1}\ s^{-1}$. ¿Cuál es la concentración de C después de (a) 10 s, (b) 10 min, si se mezclan los reactivos con unas concentraciones iniciales de [A] = 0.025 mol L^{-1} y [B] = 0.150 mol L^{-1}?

25.12 (a) La reacción de segundo orden $2A \rightarrow P$ tiene una $k = 3.50 \times 10^{-4}$ L $mol^{-1}\ s^{-1}$. Calcular el tiempo necesario para que la concentración de A pase de 0.260 mol L^{-1} a 0.011 mol L^{-1}.

25.12 (b) La reacción de tercer orden $2A \rightarrow P$ tiene una $k = 3.50 \times 10^{-4}\ L^2\ mol^{-2}\ s^{-1}$. Calcular el tiempo necesario para que la concentración de A pase de 0.077 mol L^{-1} a 0.021 mol L^{-1}.

25.13 (a) La constante de velocidad para la descomposición de una cierta sustancia es 2.80×10^{-3} L $mol^{-1}\ s^{-1}$ a 30°C y 1.38×10^{-2} L $mol^{-1}\ s^{-1}$ a 50°C . Evaluar los parámetros de Arrhenius de la reacción.

25.13 (b) La constante de velocidad para la descomposición de una cierta sustancia es 1.70×10^{-2} L $mol^{-1}\ s^{-1}$ a 24°C y 2.01×10^{-2} L $mol^{-1}\ s^{-1}$ a 37°C . Evaluar los parámetros de Arrhenius de la reacción.

25.14 (a) El mecanismo de reacción

$$A_2 \rightleftharpoons 2A \quad \text{(rápida)}$$

$$A + B \longrightarrow P \quad \text{(lenta)}$$

implica la existencia de un intermedio A. Deducir la ecuación de velocidad de la reacción.

25.14 (b) Considerar el siguiente mecanismo para la renaturalización de una doble hélice a partir de sus componentes A y B:

$$A + B \rightleftharpoons \text{hélice inestable} \quad \text{(rápida)}$$

$$\text{hélice inestable} \longrightarrow \text{doble hélice estable} \quad \text{(lenta)}$$

Deducir la ecuación de velocidad para la formación de la doble hélice y expresar la constante de velocidad de la reacción de renaturalización en función de las constantes de velocidad de las etapas individuales.

25.15 (a) Demostrar que para una reacción que es de orden *n* respecto a A, $t_{1/2} \propto 1/[A]^{n-1}$.

25.15 (b) Deducir una expresión para el tiempo necesario para que la concentración de una sustancia se reduzca a un tercio de su valor inicial en una reacción de orden *n*.

25.16 (a) A 25°C, la conversión de un sustrato catalizada enzimáticamente tiene una constante de Michaelis de 0.035 mol L^{-1}. La velocidad de la reacción es de 1.15×10^{-3} mol L^{-1} s^{-1} cuando la concentración de sustrato es de 0.110 mol L^{-1}. ¿Cuál es la velocidad máxima de esta enzimólisis?

25.16 (b) A 25°C, la conversión de un sustrato catalizada enzimáticamente tiene una constante de Michaelis de 0.042 mol L^{-1}. La velocidad de la reacción es de 2.45×10^{-4} mol L^{-1} s^{-1} cuando la concentración de sustrato es de 0.890 mol L^{-1}. ¿Cuál es la velocidad máxima de esta enzimólisis?

25.17 (a) La constante de velocidad efectiva para una reacción gaseosa que sigue un mecanismo de Lindemann-Hinshelwood es 2.50×10^{-4} s^{-1} a 1.30 kPa y 2.10×10^{-5} s^{-1} a 12 Pa. Calcular la constante de velocidad de la etapa de activación.

25.17 (b) La constante de velocidad efectiva para una reacción gaseosa que sigue un mecanismo de Lindemann-Hinshelwood es 1.7×10^{-3} s^{-1} a 1.09 kPa y 2.2×10^{-4} s^{-1} a 25 Pa. Calcular la constante de velocidad de la etapa de activación.

25.18 (a) A 25°C, el pK_a del NH_4^+ es 9.25. La constante de velocidad a 25°C para la reacción entre el NH_4^+ y el OH^- para formar NH_3 acuoso es de 4.0×10^{10} L mol^{-1} s^{-1}. Calcular la constante de velocidad para la transferencia del protón al NH_3. ¿Qué tiempo de relajación se observaría si se aplica un salto de temperatura a una disolución 0.15 mol L^{-1} de NH_3 (aq) a 25°C?

25.18 (b) Se aplica un salto de temperatura al equilibrio $A \rightleftharpoons B + C$ a 25°C. El tiempo de relajación medido es de 3.0 μs. A 25°C, la constante de equilibrio del sistema es 2.0×10^{-16} y las concentraciones de equilibrio de B y C a esta temperatura son ambas 2.0×10^{-4} mol L^{-1}. Calcular las constantes de velocidad para las reacciones directa de primer orden e inversa de segundo orden.

Problemas

Problemas numéricos

25.1 Los siguientes datos corresponden a la formación de urea a partir del cianato amónico, $NH_4CNO \rightarrow NH_2CONH_2$. Inicialmente, se disuelven 22.9 g de cianato amónico en agua suficiente para preparar 1.00 L de disolución. Determinar el orden de la reacción, la constante de velocidad y la cantidad de cianato amónico que queda después de 300 min.

t/min	0	20.0	50.0	65.0	150
m(urea)/g	0	7.0	12.1	13.8	17.7

25.2 Los siguientes datos corresponden a la reacción, $(CH_3)_3CBr + H_2O \rightarrow (CH_3)_3COH + HBr$. Determinar el orden de la reacción, la constante de velocidad y la concentración molar de $(CH_3)_3CBr$ después de 43.8 h.

t/h	0	3.15	6.20	10.00	18.30	30.80
$[(CH_3)_3CBr]/(10^{-2}$ mol $L^{-1})$	10.39	8.96	7.76	6.39	3.53	2.07

25.3 Los siguientes datos corresponden a la descomposición térmica de un nitrilo orgánico:

$t/(10^3$ s)	0	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00	12.00	∞
[nitrilo]/(mol L^{-1})	1.10	0.86	0.67	0.52	0.41	0.32	0.25	0

Determinar el orden de la reacción y la constante de velocidad.

25.4 Los siguientes datos han sido obtenidos para la descomposición del N_2O_5 (g) a 67°C según la reacción $2N_2O_5 (g) \rightarrow 4NO_2 (g) + O_2 (g)$. Determinar el orden de la reacción, la constante de velocidad y el tiempo de vida media. No es necesario obtener el resultado gráficamente; se puede realizar el cálculo estimando las velocidades de variación de la concentración.

t/min	0	1	2	3	4	5
$[N_2O_5]$/(mol L^{-1})	1.000	0.705	0.497	0.399	0.246	0.173

25.5 Las constantes de velocidad a diferentes temperaturas para una reacción de descomposición de primer orden son:

$k/(10^{-3}$ $s^{-1})$	2.46	45.1	576
θ/°C	0	20.0	40.0

Calcular la energía de activación.

25.6 La descomposición en fase gas del ácido acético a 1189 K tiene lugar según dos reacciones paralelas:

$$(1)\ CH_3COOH \longrightarrow CH_4 + CO_2 \qquad k_1 = 3.74\ s^{-1}$$

$$(2)\ CH_3COOH \longrightarrow H_2C{=}C{=}O + H_2O \qquad k_2 = 4.65\ s^{-1}$$

¿Cuál es el porcentaje máximo de CH_2CO que se puede obtener a esta temperatura?

25.7 La composición de la mezcla de reacción en fase líquida $2A \rightarrow B$ se sigue espectrofotométricamente obteniéndose los siguientes resultados:

t/min	0	10	20	30	40	∞
[B]/(mol L^{-1})	0	0.089	0.153	0.200	0.230	0.312

Determinar el orden de la reacción y la constante de velocidad.

25.8 La sacarosa se hidroliza fácilmente en medio ácido a glucosa y fructosa. A menudo, la reacción se sigue midiendo el ángulo de rotación de la luz polarizada que pasa a través de la disolución. A partir del ángulo de rotación se puede determinar la concentración de sacarosa. En una experiencia de hidrólisis de la sacarosa en medio 0.50 M de HCl (aq) se obtuvieron los siguientes datos:

t/min	0	14	39	60	80	110	140	170	210
[sacarosa]/(mol L^{-1})	0.316	0.300	0.274	0.256	0.238	0.211	0.190	0.170	0.146

Determinar la constante de velocidad de la reacción y el tiempo de vida medio de una molécula de sacarosa.

25.9 Se han obtenido los siguientes datos para la desaparición rápida del radical ClO según la reacción $2ClO \rightarrow Cl_2 + O_2$:

$t/(10^{-3}$ s)	0.12	0.62	0.96	1.60	3.20	4.00	5.75
[ClO]/(10^{-6} mol L^{-1})	8.49	8.09	7.10	5.79	5.20	4.77	3.95

Determinar la constante de velocidad de la reacción.

25.10 En fase gas, el ciclopropano isomeriza a propeno cuando se calienta a 500°C. Se ha seguido el avance de la reacción mediante cromatografía de gases para varias presiones iniciales permitiendo que la reacción tenga lugar en un determinado tiempo:

p_0/Torr	200	200	400	400	600	600
t/s	100	200	100	200	100	200
p/Torr	186	173	373	347	559	520

siendo p_0 la presión inicial y p la presión final de ciclopropano. ¿Cuáles son el orden y la constante de velocidad de la reacción bajo estas condiciones?

25.11 La adición de haluros de hidrógeno a los alquenos ha jugado un papel fundamental en la investigación los mecanismos de reacciones orgánicas. En un estudio [M.J. Haugh y D.R. Dalton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 5674 (1975)] se utilizaron presiones elevadas de cloruro de hidrógeno (hasta 25 atm) y propeno (hasta 5 atm) en un intervalo de temperaturas y se determinó el 2-cloropropano formado mediante NMR. Demostrar que si la reacción A + B → P tiene lugar durante un tiempo corto δt, la concentración de productos cumple $[P]/[A] = k[A]^{m-1}[B]^n \, \delta t$, si la reacción es de orden m respecto a A y n respecto a B. En una serie de ensayos se demostró que la relación de [cloropropano] a [propeno] era independiente de [propeno], mientras que la relación de [cloropropano] a [HCl], para cantidades constantes de propeno, dependía de [HCl]. Para $\delta t \approx 100$ h (tiempo corto en la escala de la reacción) la última relación pasó de 0 hasta 0.05, 0.03, 0.01 para p(HCl) = 10 atm, 7.5 atm y 5.0 atm, respectivamente. ¿Cuál es el orden de la reacción respecto a cada reactivo?

25.12 Demostrar que el siguiente mecanismo puede justificar la ecuación de velocidad de la reacción del Problema 25.11:

$$2HCl \rightleftharpoons (HCl)_2 \qquad K_1$$

$$HCl + CH_3CH{=}CH_2 \rightleftharpoons \text{complejo} \qquad K_2$$

$$(HCl)_2 + \text{complejo} \longrightarrow CH_3CHClCH_3 + 2HCl \qquad k \quad \text{(lenta)}$$

¿Qué comprobaciones adicionales se podrían hacer para verificar este mecanismo?

25.13 En los experimentos descritos en los Problemas 25.11 y 25.12 se observó una dependencia inversa de la velocidad de la reacción con la temperatura, siendo la velocidad a 70°C un tercio de la de 19°C. Estimar la energía de activación aparente y la energía de activación de la etapa determinante, sabiendo que las entalpías de ambos equilibrios son del orden de −14 kJ mol^{-1}.

25.14 Se han medido las constantes de velocidad de la reacción de segundo orden entre átomos de oxígeno e hidrocarburos aromáticos [R. Atkinson y J.N. Pitts, *J. Phys. Chem.*, **79**, 295 (1975)]. Para la reacción con benceno las constantes son 1.44×10^7 L mol^{-1} s^{-1} a 300.3 K, 3.03×10^7 L mol^{-1} s^{-1} a 341.2 K y 6.9×10^7 L mol^{-1} s^{-1} a 392.2 K. Determinar el factor preexponencial y la energía de activación de la reacción.

25.15 En el Problema 25.10 se estudió la isomerización del ciclopropano en un intervalo limitado de presiones. Si se quiere comprobar el mecanismo de Lindemann de primer orden, son también necesarios datos a bajas presiones. Los valores obtenidos son [H.O Pritchard, R.G. Sowden y A.F. Trotman-Dickenson, *Proc. R. Soc.*, **A217**, 563 (1953)]:

p_0/Torr	84.1	11.0	2.89	0.569	0.120	0.067
$10^4\, k_{ef}/s^{-1}$	2.98	2.23	1.54	0.857	0.392	0.303

Comprobar con estos datos la teoría de Lindemann.

25.16 Se midió la velocidad inicial de producción de O_2 por la acción de una enzima sobre un sustrato en un intervalo de concentraciones de sustrato. Evaluar la constante de Michaelis a partir de estos datos:

[S]/(mol L^{-1})	0.050	0.017	0.010	0.0050	0.0020
v/(mm^3 min^{-1})	16.6	12.4	10.1	6.6	3.3

Problemas teóricos

25.17 El equilibrio $A \rightleftharpoons B$ es de primer orden en ambas direcciones. Deducir una expresión para la variación temporal de la concentración de A si las concentraciones iniciales de A y B son $[A]_0$ y $[B]_0$. ¿Cuál es la composición final del sistema?

25.18 Deducir una expresión integrada de una ecuación de velocidad de segundo orden $v = k[A][B]$ para una reacción de estequiometría $2A + 3B \rightarrow P$.

25.19 Deducir la expresión integrada de una ecuación de velocidad de tercer orden $v = k[A]^2[B]$ para una reacción de estequiometría 2A + B → P, si inicialmente los reactivos están presentes (a) en sus proporciones estequiométricas, (b) con una cantidad doble de B.

25.20 Deducir las ecuaciones de velocidad para el mecanismo:

$$A \underset{k_a'}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} B \underset{k_b'}{\overset{k_b}{\rightleftharpoons}} C$$

Demostrar que el mecanismo es equivalente a

$$A \underset{k_{ef}'}{\overset{k_{ef}}{\rightleftharpoons}} C$$

bajo determinadas condiciones.

25.21 Demostrar que la relación $t_{1/2}/t_{3/4}$, siendo $t_{1/2}$ el tiempo de vida media y $t_{3/4}$ el tiempo necesario para que la concentración de A disminuya hasta $\frac{3}{4}$ partes de su valor inicial (lo que implica que $t_{3/4} < t_{1/2}$), se puede expresar en función únicamente de *n*, de manera que la relación se puede emplear como una comprobación rápida del orden de una reacción.

25.22 Muchas reacciones catalizadas enzimáticamente son consistentes con un mecanismo de Michaelis-Menten modificado en el que la segunda etapa es también reversible. Obtener una expresión para la velocidad de formación de producto según este mecanismo y deducir su comportamiento límite para grandes y pequeñas concentraciones de sustrato.

25.23 Deducir una ecuación para la velocidad en estado estacionario de la secuencia de reacciones A ⇄ B ⇄ C ⇄ D, con una [A] constante y eliminando el producto D en el mismo instante en que se forma.

Problemas adicionales propuestos por Carmen Giunta y Charles Trapp

25.24 Las *reacciones prebióticas* son reacciones que podrían haber tenido lugar bajo las condiciones existentes en la Tierra antes de la aparición de los seres vivos y que pueden conducir a moléculas análogas a las que hoy se consideran necesarias para la vida. Para prosperar, una reacción debe evolucionar con velocidades y equilibrios favorables. M.P. Robertson y S.I. Miller [*Science* **268**, 702 (1995)] han estudiado la síntesis prebiótica de uracilos 5-sustituidos, entre ellos el 5-hidroximetiluracilo (HMU). Se pueden obtener análogos de aminoácidos a partir de HMU por reacción con varios nucleófilos, tales como H_2S, HCN, indol, imidazol, etc., bajo condiciones prebióticas. Para la síntesis del HMU (el análogo uracilo de la serina) a partir de uracilo y formaldehído (HCHO), la velocidad de adición viene dada por $\log k/(\text{L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}) = 11.75 - 5488/(T/\text{K})$ (a pH = 7) y $\log K = -1.36 + 1794/(T/\text{K})$. Calcular las velocidades y constantes de equilibrio de esta reacción en un intervalo de temperaturas que podría corresponder a condiciones prebióticas, como entre 0-50°C, y representarlas frente a la temperatura. Además, calcular la energía de activación, la energía de reacción estándar de Gibbs y la entalpía a 25°C. Ya que no es probable que las condiciones prebióticas sean condiciones estándar, especular en cuánto pueden diferir los valores reales de la energía de Gibbs y de la entalpía de los valores estándar. ¿Cabe esperar que la reacción sea aún favorable?

25.25 Para la reacción de segundo orden A + B → P, la velocidad de reacción, *v*, se puede expresar como

$$v = \frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

siendo *x* la disminución de concentración de A o de B como resultado de la reacción. Deducir una expresión para la velocidad máxima e indicar las condiciones en las que se obtiene. Representar *v* frente a *x* y, sabiendo que ni *v* ni *x* pueden ser negativas, identificar la porción real de la curva.

25.26 Para las reacciones consecutivas A → I → P, la Figura 25.12 muestra la representación de [I] frente al tiempo para $k_a = 10k_b$. Representar [I] frente a *t* para k_a/k_b = 5, 1 y 0.5, si $[A]_0 = 1.0$ mol L^{-1} y k_a = 1.0 min^{-1}. Determinar en cada caso el tiempo al que la [I] alcanza un máximo.

25.27 Hallar una expresión de *x* en función del tiempo para la reacción A + B → P de la Tabla 25.3.

25.28 T. Gierczak, R.K. Talukdar, S.C. Herndon, G.L. Vaghjiani y A.R. Ravishankara [*J. Phys. Chem*, **A 101**, 3125 (1997)] midieron las constantes de velocidad de reacciones bimoleculares elementales en fase gas entre el metano y el radical hidroxilo en un intervalo de temperaturas importante para la química atmosférica. Deducir los parámetros de Arrhenius *A* y E_a a partir de los siguientes datos:

T/K	295	295	223	218
$k/(10^6$ L mol^{-1} s^{-1})	3.70	3.55	0.494	0.452
T/K	213	206	200	195
$k/(10^6$ L mol^{-1} s^{-1})	0.379	0.295	0.241	0.217

25.29 La oxidación del HSO_3^- por el O_2 en disolución acuosa es una reacción importante en los procesos de formación de la lluvia ácida y desulfurización del gas. R.E. Connick, Y.-X. Zhang, S. Lee, R. Adamic y P. Chieng [*Inorg. Chem.* **34**, 4543 (1995)] proponen que la reacción HSO_3^- + O_2 → 2 SO_4^{2-} + 2H^+ sigue la ecuación de velocidad $v = k[HSO_3^-]^2[H^+]^2$. Para un pH de 5.6 y una concentración molar de oxígeno de 2.4×10^{-4} mol L^{-1} (ambos supuestos constantes), una concentración inicial de HSO_3^- de 5×10^{-5} mol L^{-1} y una constante de velocidad de 3.6×10^6 L^3 mol^{-3} s^{-1}, ¿cuál es la velocidad inicial de la reacción? ¿Cuánto tardará el HSO_3^- en reducir su concentración a la mitad?

25.30 Los átomos de cloro reaccionan rápidamente con el ozono en una reacción bimolecular en fase gas Cl + O_3 → ClO + O_2 con $k_2 = (1.7 \times 10^{10}$ L mol^{-1} s^{-1}) $e^{-260/(T/\text{K})}$ [W.B. DeMore, S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb y M.J. Molina, *Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling: Evaluation number 11*, JPL Publication 94-26 (1994)]. Estimar la velocidad de esta reacción a (a) 20 km, donde [Cl] = 5×10^{-17} mol L^{-1}, $[O_3] = 8 \times 10^{-9}$ mol L^{-1} y T = 220 K; (b) 45 km, donde [Cl] = 3×10^{-15} mol L^{-1}, $[O_3] = 8 \times 10^{-11}$ mol L^{-1} y T = 270 K.

25.31 T. Gierczak, R.K. Talukdar, S.C. Herndon, G.L. Vaghjiani y A.R. Ravishankara [*J. Phys. Chem*, **A 101**, 3125 (1997)] midieron las constantes de velocidad para la reacción bimolecular en fase gas entre el metano y el radical hidroxilo CH_4 (g) + OH (g) $\rightarrow$ CH_3 (g) + H_2O (g), hallando unos parámetros de Arrhenius de $A = 1.13 \times 10^9$ L mol^{-1} s^{-1} y E_a = 14.1 kJ mol^{-1}. La reacción con el OH es la vía principal por la que el CH_4 se elimina de la baja atmósfera. (a) Estimar la velocidad de desaparición del CH_4. Considerar la concentración media de OH de 1.5×10^{-21} mol L^{-1}, la del CH_4 de 4.0×10^{-8} mol L^{-1} y la temperatura de −10°C. (b) Estimar la masa global de CH_4 que se consume anualmente según esta reacción (que es ligeramente inferior a la cantidad introducida en la atmósfera) dando por sentado un volumen efectivo de la atmósfera baja de la Tierra de 4×10^{21} L.

25.32 P.W. Seakins, M.J. Pilling, L.T. Niiranen, D. Gutman y L.N. Krasnoperov [*J. Phys. Chem.* **96**, 9847 (1992)] midieron las constantes de velocidad directa e inversa de la reacción en fase gas C_2H_5 (g) + HBr (g) $\rightarrow$ C_2H_6 (g) + Br (g) y utilizaron sus valores para determinar parámetros termodinámicos del C_2H_5. La reacción es bimolecular en ambas direcciones con unos parámetros de Arrhenius $A = 1.0 \times 10^9$ L mol^{-1} s^{-1} y E_a = -4.2 kJ mol^{-1} para la reacción directa y $k' = 1.4 \times 10^{11}$ L mol^{-1} s^{-1} y E_a = 53.3 kJ mol^{-1} para la inversa. Obtener $\Delta_f H^{\ominus}$, $S_m^{\ominus}$ y $\Delta_f G^{\ominus}$ para el C_2H_5 a 298 K.

26 Cinética de reacciones complejas

Reacciones en cadena

26.1 Estructura de las reacciones en cadena

26.2 Explosiones

26.3 Reacciones fotoquímicas

Reacciones de polimerización

26.4 Polimerización en cadena

26.5 Polimerización por etapas

Catálisis y oscilación

26.6 Catálisis homogénea

26.7 Autocatálisis

26.8 Reacciones oscilantes

26.9 Caos químico

Ideas clave

Lecturas adicionales

Ejercicios

Problemas

Este capítulo es una extensión del Capítulo 25 donde se muestra cómo tratar los mecanismos de las reacciones complejas. En particular, se estudian las reacciones en cadena, viendo que pueden conducir a ecuaciones de velocidad simples o complejas, dependiendo de las condiciones. Además, se justifica por qué, bajo ciertas circunstancias, una reacción en cadena puede resultar explosiva. Las reacciones de polimerización constituyen un ejemplo importante entre los casos más complejos. Existen dos tipos principales de procesos de polimerización, cada uno de los cuales conduce a una variación temporal distinta de la masa molar media del producto obtenido. Finalmente, se consideran las reacciones en las que la concentración de intermedios y productos oscila con el tiempo: aunque sus ecuaciones de velocidad pueden estar bien establecidas, bajo ciertas circunstancias la composición del sistema puede ser impredecible.

Muchas reacciones tienen lugar mediante mecanismos que implican varias etapas, mientras que otras sólo tienen lugar a una velocidad apreciable si existe algún catalizador. En otros casos la reacción tiene lugar a través de un mecanismo en el que los productos de la reacción influyen sobre la velocidad a la que se forman más productos. Veremos cómo desarrollar las ideas introducidas en el Capítulo 25 para tratar estas reacciones especiales.

Reacciones en cadena

Muchas reacciones en fase gas o polimerizaciones en fase líquida son **reacciones en cadena**. En las reacciones en cadena, un intermedio producido en una etapa genera otro intermedio en una etapa posterior, éste genera otro intermedio y así sucesivamente.

26.1 Estructura de las reacciones en cadena

Los intermedios de una reacción en cadena se denominan **propagadores de la cadena**. Aunque en una **reacción en cadena radicalaria** los propagadores de la cadena son radicales (especies con electrones no apareados), también los iones pueden actuar como propagadores y en la fisión nuclear los propagadores son los neutrones.

(a) Clasificación de las etapas de reacción

Los propagadores de la reacción se forman inicialmente en la **etapa de iniciación**. Por ejemplo, los átomos de Cl se forman por disociación de una molécula de Cl_2, ya sea como resultado de las colisiones intermoleculares en una **termólisis**, reacción iniciada mediante calor, o como resultado de la absorción de un fotón en una **fotólisis**, reacción estimulada por la absorción de la radiación electromagnética. Los propagadores de cadena generados en la etapa de iniciación atacan otras moléculas de reactivo en las **etapas de propagación**, de manera que cada ataque genera un nuevo propagador. Como ejemplo, el ataque de un radical metilo en etano:

$$CH_3 + CH_3CH_3 \longrightarrow CH_4 + \cdot CH_2CH_3$$

(El punto representa el electrón no apareado e identifica el radical.) En algunos casos el ataque implica la formación de más de un propagador de cadena. Un ejemplo de tales **etapas de ramificación** es

$$\cdot O\cdot + H_2O \longrightarrow HO\cdot + HO\cdot$$

donde el ataque de un átomo de O a una molécula de H_2O forma dos radicales $\cdot OH$ (recuérdese que un átomo de O tiene una configuración en estado fundamental $[He]2s^22p^4$, con dos electrones desapareados).

Un propagador también puede atacar una molécula de producto formada anteriormente. Dado que este ataque reduce la velocidad neta de formación de productos, se denomina **etapa de inhibición**. Por ejemplo, en la reacción fotoquímica en la que se forma HBr a partir de H_2 y Br_2, un átomo de H puede atacar una molécula de HBr, formando H_2 y Br:

$$\cdot H + HBr \longrightarrow H_2 + \cdot Br$$

La inhibición no termina la cadena ya que un radical ($\cdot$H) genera otro ($\cdot$Br), pero reduce la concentración de producto. Las etapas elementales en las que los radicales se combinan para finalizar la cadena son las **etapas de terminación**, como

$$CH_3CH_2\cdot + \cdot CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3$$

En una **etapa de barrido** los radicales desaparecen por un camino diferente a las etapas de terminación, como por reacción con las paredes del recipiente o con otros radicales extraños:

$$CH_3CH_2\cdot + \cdot R \longrightarrow CH_3CH_2R$$

Una molécula de NO tiene un electrón desapareado y es un radical de barrido muy eficiente. La observación de que una reacción se extingue cuando se añade NO es un buen indicador de que se trata de una reacción en cadena radicalaria.

(b) Ecuaciones de velocidad de reacciones en cadena

Una reacción en cadena puede tener una ecuación de velocidad sencilla. Por ejemplo, veamos la **pirólisis**, o descomposición térmica en ausencia de aire, del acetaldehído (etanal, CH_3CHO) que es de orden tres medios en CH_3CHO:

$$CH_3CHO\,(g) \xrightarrow{\Delta} CH_4\,(g) + CO\,(g) \qquad \frac{d[CH_4]}{dt} = k[CH_3CHO]^{3/2} \qquad (1)$$

Se detecta también un poco de etano. El **mecanismo de Rice-Herzfeld** para esta reacción es el siguiente:

(a) Iniciación: $CH_3CHO \longrightarrow \cdot CH_3 + \cdot CHO \qquad v = k_a[CH_3CHO]$
(b) Propagación: $CH_3CHO + \cdot CH_3 \longrightarrow CH_4 + CH_3CO\cdot \qquad v = k_b[CH_3CHO][\cdot CH_3]$
(c) Propagación: $CH_3CO\cdot \longrightarrow \cdot CH_3 + CO \qquad v = k_c[CH_3CO\cdot]$
(d) Terminación: $\cdot CH_3 + \cdot CH_3 \longrightarrow CH_3CH_3 \qquad v = k_d[\cdot CH_3]^2$

Como se verá posteriormente, este mecanismo incluye los aspectos principales de la reacción, pero no justifica la formación de productos secundarios como la propanona (CH_3COCH_3) y el propanal (CH_3CH_2CHO).

Para verificar el mecanismo propuesto es necesario comprobar que justifica la ecuación de velocidad experimental. De acuerdo con la aproximación del estado estacionario (Sección 25.7c), la velocidad neta de variación de los intermedios ($\cdot CH_3$ y $CH_3CO\cdot$) debe ser igual a cero:

$$\frac{d[\cdot CH_3]}{dt} = k_a[CH_3CHO] - k_b[\cdot CH_3][CH_3CHO] + k_c[CH_3CO\cdot] - 2k_d[\cdot CH_3]^2 = 0$$

$$\frac{d[CH_3CO\cdot]}{dt} = k_b[\cdot CH_3][CH_3CHO] - k_c[CH_3CO\cdot] = 0$$

La suma de las dos ecuaciones es:

$$k_a[CH_3CHO] - 2k_d[\cdot CH_3]^2 = 0$$

lo que significa que la concentración estacionaria de radicales $\cdot CH_3$ es

$$[\cdot CH_3] = \left(\frac{k_a}{2k_d}\right)^{1/2} [CH_3CHO]^{1/2} \qquad (2)$$

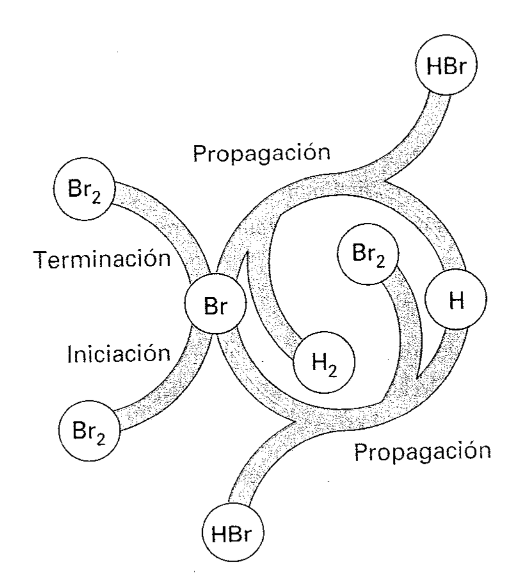
Se deduce que la velocidad de formación de CH_4 es

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = k_b[\cdot CH_3][CH_3CHO] = k_b \left(\frac{k_a}{2k_d}\right)^{1/2} [CH_3CHO]^{3/2} \qquad (3)$$

de acuerdo con el orden tres medios observado experimentalmente (Ec. 1). Sin embargo, tal como se ha indicado anteriormente, el mecanismo real debe ser más complejo porque se forman otros productos en cantidades significativas.

En muchos casos, una reacción en cadena conduce a ecuaciones de velocidad complejas. Como ejemplo, la reacción entre el H_2 y Br_2 cuya ecuación de velocidad empírica es

$$H_2\,(g) + Br_2\,(g) \longrightarrow 2HBr\,(g) \qquad \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + k'[HBr]} \qquad (4)$$



26.1 Representación esquemática del mecanismo de reacción entre el hidrógeno y el bromo. Obsérvese que los reactivos y productos se muestran como brazos del círculo, mientras que los intermedios (H y Br) sólo están en el círculo. Diagramas similares se utilizan para explicar la acción de los catalizadores.

Para justificar esta ecuación se ha propuesto el siguiente mecanismo (Fig. 26.1):

(a) Iniciación: $Br_2 + M \longrightarrow Br\cdot + Br\cdot + M \qquad v = k_a[Br_2][M]$

donde M es Br_2 o H_2.

(b) Propagación: $Br\cdot + H_2 \longrightarrow HBr + H\cdot \qquad v = k_b[Br\cdot][H_2]$

$H\cdot + Br_2 \longrightarrow HBr + Br\cdot \qquad v = k_b'[H\cdot][Br_2]$

(c) Inhibición $H\cdot + HBr \longrightarrow H_2 + Br\cdot \qquad v = k_c[H\cdot][HBr]$

(d) Terminación: $Br\cdot + Br\cdot + M \longrightarrow Br_2 + M^* \qquad v = k_d[Br\cdot]^2[M]$

El tercer cuerpo M absorbe la energía de la recombinación. Otras etapas posibles incluyen la combinación de átomos de H para formar H_2 y la combinación de átomos de H y Br, aunque se demuestra que sólo la recombinación de átomos de Br es importante. La velocidad neta de formación del producto HBr es

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_b[Br\cdot][H_2] + k_b'[H\cdot][Br_2] - k_c[H\cdot][HBr]$$

Llegados a este punto, se pueden analizar las ecuaciones de velocidad numéricamente o buscar soluciones aproximadas y ver si están de acuerdo con la ecuación de velocidad empírica. La última aproximación es la que se ilustra en el Ejemplo 26.1.

Ejemplo 26.1 Deducción de la ecuación de velocidad de una reacción en cadena

Derivar la ecuación de velocidad para la formación de HBr según el mecanismo propuesto anteriormente.

Método Aplicar la aproximación del estado estacionario a todos los intermedios (en este caso H· y Br·) e igualar su velocidad de formación a cero. Empezar escribiendo las velocidades netas de formación de los intermedios, igualarlas a cero, resolver las ecuaciones resultantes y utilizar las expresiones obtenidas para encontrar la velocidad neta de formación de HBr.

Respuesta Las velocidades netas de formación de los dos intermedios son:

$$\frac{d[H\cdot]}{dt} = k_b[Br\cdot][H_2] - k_b'[H\cdot][Br_2] - k_c[H\cdot][HBr] = 0$$

$$\frac{d[Br\cdot]}{dt} = 2k_a[Br_2][M] - k_b[Br\cdot][H_2] + k_b'[H\cdot][Br_2] + k_c[H\cdot][HBr] - 2k_d[Br\cdot]^2[M] = 0$$

Las concentraciones estacionarias de ambos intermedios obtenidas resolviendo estas ecuaciones son:

$$[Br\cdot] = \left(\frac{k_a}{k_d}\right)^{1/2}[Br_2]^{1/2}$$

$$[H\cdot] = \frac{k_b(k_a/k_d)^{1/2}[H_2][Br_2]^{1/2}}{k_b'[Br_2] + k_c[HBr]}$$

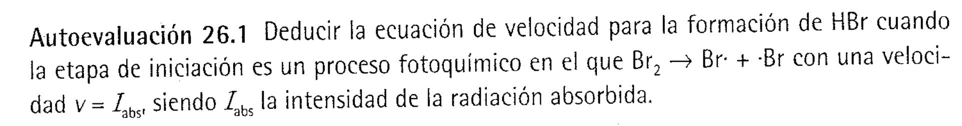
Obsérvese que [M] se ha simplificado. Si se sustituyen estas concentraciones en la expresión de $d[HBr]/dt$, se obtiene

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_b(k_a/k_d)^{1/2}[H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + (k_c/k_b')[HBr]}$$

Esta ecuación tiene la misma forma que la ecuación de velocidad empírica (Ec. 4), de manera que se pueden identificar las dos constantes de velocidad empíricas como:

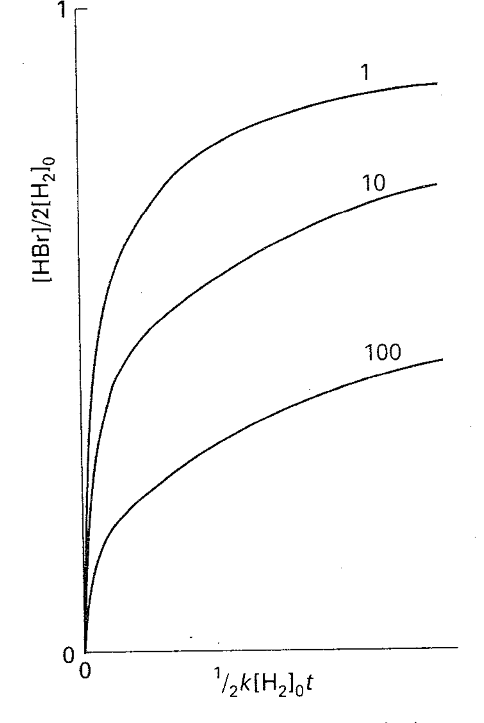
$$k = 2k_b\left(\frac{k_a}{k_d}\right)^{1/2} \qquad k' = \frac{k_c}{k_b'}$$

Comentario La presencia de [HBr] en el denominador indica que el HBr inhibe la reacción, reduciendo la velocidad de formación de producto. De igual manera, la presencia de $[Br_2]$ es el resultado de la participación del Br_2 en la eliminación de los radicales reactivos ·H de la cadena.



Autoevaluación 26.1 Deducir la ecuación de velocidad para la formación de HBr cuando la etapa de iniciación es un proceso fotoquímico en el que $Br_2 \rightarrow Br\cdot + \cdot Br$ con una velocidad $v = I_{abs}$, siendo I_{abs} la intensidad de la radiación absorbida.

[Ver Ec. 6, más adelante]



26.2 La integración numérica de la ecuación de velocidad del HBr, Ejemplo 26.1, se puede utilizar para analizar cómo varía la concentración de HBr con el tiempo. Estas representaciones se han realizado con proporciones iniciales estequiométricas de H_2 y Br_2; las curvas se identifican según el valor de $2k'$ -1.

En los ejemplos considerados los mecanismos justifican las ecuaciones de velocidad experimentales; normalmente, éste es el final de los cálculos pero no de las investigaciones. Se pueden utilizar los ordenadores para integrar la ecuación de velocidad aproximada numéricamente y predecir la dependencia temporal de la concentración de HBr (Fig. 26.2). También se puede utilizar el *software* para integrar las ecuaciones de velocidad iniciales, sin necesidad de aplicar la aproximación del estado estacionario.

26.2 Explosiones

Una **explosión térmica** es debida a un aumento brusco de la velocidad de reacción cuando aumenta la temperatura. Si no se libera la energía producida por una reacción exotérmica, la temperatura del sistema aumenta y la reacción se acelera. A su vez, la aceleración de la reacción provoca un nuevo incremento de temperatura y la reacción es aún más rápida . . . catastróficamente rápida. Una **explosión por ramificación de cadena** puede tener lugar cuando en una reacción existen etapas de ramificación en las que el número de centros activos crece exponencialmente, de forma que la propia velocidad de la reacción puede conducir a una explosión.

Un ejemplo de ambos tipos de explosión lo proporciona la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno:

$$2H_2\,(g) + O_2\,(g) \longrightarrow 2H_2O\,(g)$$

Aunque la reacción global es muy sencilla, el mecanismo implicado es muy complejo, incluyendo una reacción en cadena con propagadores de cadena como $\cdot H$, $\cdot O\cdot$, $\cdot OH$ y $\cdot O_2H$. Algunas etapas son:

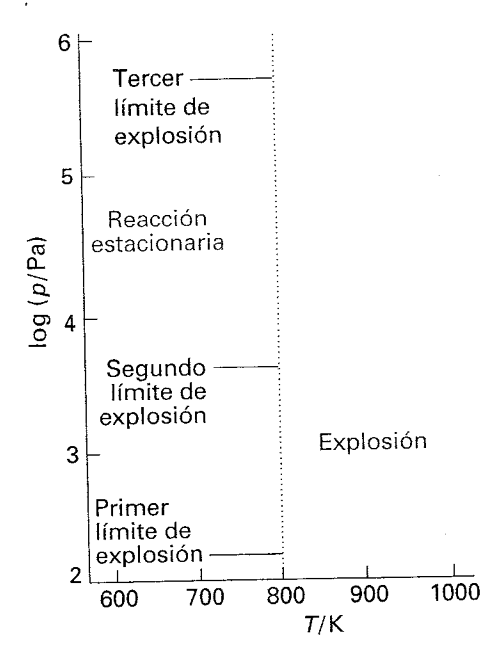
Iniciación:	$H_2 + O_2 \longrightarrow \cdot OH + \cdot OH$	
Propagación:	$H_2 + \cdot OH \longrightarrow \cdot H + H_2O$	
	$\cdot(O_2)\cdot + \cdot H \longrightarrow \cdot O\cdot + OH$	(ramificación)
	$\cdot O\cdot + H_2 \longrightarrow \cdot OH + \cdot H$	(ramificación)
	$\cdot H + O_2 + M \longrightarrow HO_2\cdot + M^*$	

Las dos etapas de ramificación pueden conducir a una explosión por cadena ramificada. Los radicales $HO_2\cdot$ se eliminan por colisión con las paredes.

La existencia de una explosión depende de la temperatura y presión del sistema; la Figura 26.3 muestra las **zonas de explosión** para una reacción. A presiones bajas el sistema está fuera de las zonas de explosión y la mezcla reacciona lentamente. A estas presiones los propagadores de cadena producidos en las etapas de ramificación pueden alcanzar las paredes del recipiente y recombinarse. Aumentando la presión (siguiendo la línea vertical de la figura) el sistema llega al **primer límite de explosión** (si la temperatura es superior a unos 730 K). La mezcla explota porque los propagadores de cadena reaccionan antes de alcanzar las paredes y las reacciones de ramificación son explosivamentes eficaces. La reacción es lenta cuando la presión está por encima del **segundo límite de explosión**. La concentración de moléculas en el gas es tan grande que los radicales generados en las ramificaciones se combinan en el seno del gas y pueden tener lugar reacciones tales como $O_2 + \cdot H \rightarrow \cdot O_2H$. Reacciones de recombinación como ésta se hallan favorecidas por las colisiones a tres centros, ya que el tercer cuerpo (M) puede eliminar el exceso de energía. A bajas presiones las colisiones a tres centros no son importantes y la recombinación es mucho más lenta. A presiones elevadas, cuando estas colisiones a tres centros son importantes, la propagación explosiva de la cadena por los radicales está parcialmente limitada porque las etapas de ramificación se convierten en simples procesos de propagación (ver Ejemplo 26.2). Cuando se incrementa la presión por encima del **tercer límite de explosión**, la velocidad de la reacción aumenta tanto que tiene lugar la explosión térmica. En este límite la reacción

$$HO_2\cdot + H_2 \longrightarrow H_2O_2 + H\cdot$$

predomina sobre la eliminación de $HO_2\cdot$ en las paredes.



26.3 Límites de explosión para la reacción $H_2 + O_2$. En las zonas explosivas la reacción tiene lugar explosivamente cuando se calienta de forma homogénea.

Tabla 26.1 Procesos fotoquímicos***

Absorción primaria $S \rightarrow S^*$
seguido por relajación vibracional y rotacional

Procesos físicos
Fluorescencia: $S^* \rightarrow S + h\nu$
Emisión inducida por colisión:

$S^* + M \rightarrow S + M + h\nu$

Emisión estimulada:

$S^* + h\nu \rightarrow S + 2h\nu$

Cruce entre sistemas (ISC): $S^* \rightarrow T^*$
Fosforescencia: $T^* \rightarrow S + h\nu$
Conversión interna (IC): $S^* \rightarrow S'$
Transferencia de energía electrónica singulete:

$S^* + S \rightarrow S + S^*$

Acumulación de energía: $S^* + S^* \rightarrow S^{**} + S$
Transferencia de energía electrónica triplete:

$T^* + S \rightarrow S + T^*$

Absorción triplete-triplete: $T^* + h\nu \rightarrow T^{**}$

Ionización
Ionización Penning:

$A^* + B \rightarrow A + B^+ + e^-$

Ionización disociativa:

$A^* + B\text{—}C \rightarrow A\text{—}B^+ + C + e^-$

Ionización colisional:

$A^* + B \rightarrow A^+ + B + e^-$ (o B^-)

Ionización asociativa:

$A^* + B \rightarrow AB^+ + e^-$

Procesos químicos
Disociación: $A\text{—}B^* \rightarrow A + B$
Adición o inserción: $A^* + B \rightarrow AB$
Abstracción o fragmentación:

$A^* + B \rightarrow C + D$

Isomerización:

$A^* \rightarrow A'$

Excitación disociativa:

$A^* + C\text{—}D \rightarrow A + C^* + D$

*** S significa un estado singulete y T un triplete; A, B y M son arbitrarios.

Ejemplo 26.2 Análisis del comportamiento explosivo de una reacción en cadena

Considerar el siguiente mecanismo para la reacción entre hidrógeno y oxígeno en un régimen de elevada concentración de aire:

Iniciación:	$H_2 \longrightarrow H\cdot + H\cdot$	v = constante (v_{inic})
Propagación:	$H_2 + \cdot OH \longrightarrow \cdot H + H_2O$	$v = k_1[H_2][\cdot OH]$
Ramificación:	$\cdot O_2\cdot + \cdot H \longrightarrow \cdot O\cdot + \cdot OH$	$v = k_2[O_2][H\cdot]$
	$\cdot O\cdot + H_2 \longrightarrow \cdot OH + \cdot H$	$v = k_3[\cdot O\cdot][H_2]$
Terminación:	$H\cdot$ + pared $\longrightarrow \frac{1}{2}H_2$	$v = k_4[H\cdot]$
	$H\cdot + O_2 + M \longrightarrow HO_2\cdot + M$	$v = k_5[H\cdot][O_2][M]$

La forma genérica de este mecanismo de reacción es:

Iniciación:	Reactivo $\longrightarrow$ X	$v = I$
Propagación/ramificación:	X $\longrightarrow \varepsilon$X + producto	$v = k_a[X]$
Terminación:	X $\longrightarrow$ desaparición	$v = k_b[X]$

siendo X un radical. Demostrar que tiene lugar una explosión cuando la velocidad de las ramificación de la cadena excede a la de su terminación.

Método Identificar la explosión con el rápido incremento de la concentración de radicales. Establecer la ecuación de velocidad para la concentración de X e integrarla. Cuidado con el comportamiento diferente según el valor de la razón de ramificación, ε, y las constantes de velocidad de propagación y terminación.

Respuesta La velocidad de formación de radicales es

$$\frac{d[X]}{dt} = I + \varepsilon k_a[X] - k_a[X] - k_b[X]$$
$$= I + \phi[X]$$

donde

$$\phi = (\varepsilon - 1)k_a - k_b$$

La solución de esta ecuación diferencial sencilla es

$$[X](t) = \frac{I}{\phi}(e^{\phi t} - 1)$$

Cuando $\phi < 0$, que corresponde a $k_b > (\varepsilon - 1)k_a$ (terminación dominante), la concentración de X varía según:

$$[X](t) = \frac{I}{k_b - k_a(\varepsilon - 1)}(1 - e^{-\{k_b - k_a(\varepsilon - 1)\}t})$$

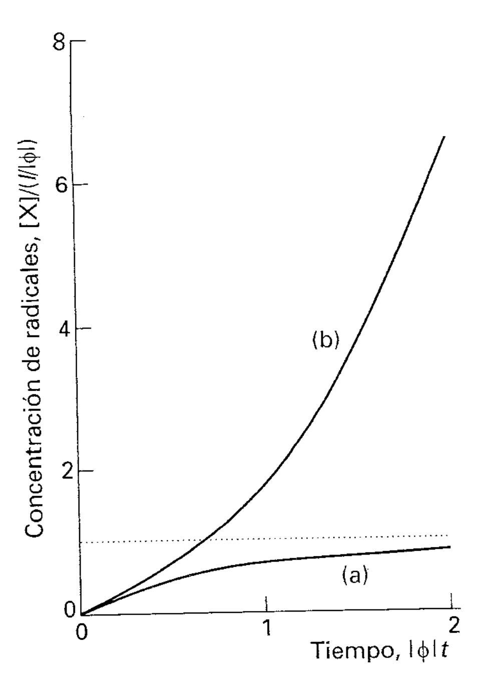
que tiende al estado estacionario cuando $t \rightarrow \infty$:

$$[X](\infty) = \frac{I}{k_b - k_a(\varepsilon - 1)}$$

Ver la Fig. 26.4a. Contrariamente, cuando $\phi > 0$, que corresponde a $k_b < (\varepsilon - 1)k_a$ (propagación dominante), la concentración de X aumenta exponencialmente sin límite, lo que significa que existe explosión cuando:

$$[X](t) = \frac{I}{k_a(\varepsilon - 1) - k_b}(e^{\{k_a(\varepsilon - 1) - k_b\}t} - 1)$$

Este comportamiento se observa en la Fig. 26.4b.



26.4 Concentración de radicales cuando (a) la terminación es dominante, (b) las propagaciones y ramificaciones son dominantes.

Comentario. Este cálculo proporciona información sobre los motivos por los que existe una transición entre una combustión lenta y las condiciones explosivas.

Autoevaluación 26.2 Calcular la variación de la composición de radicales cuando las velocidades de propagación/ramificación y terminación son iguales.

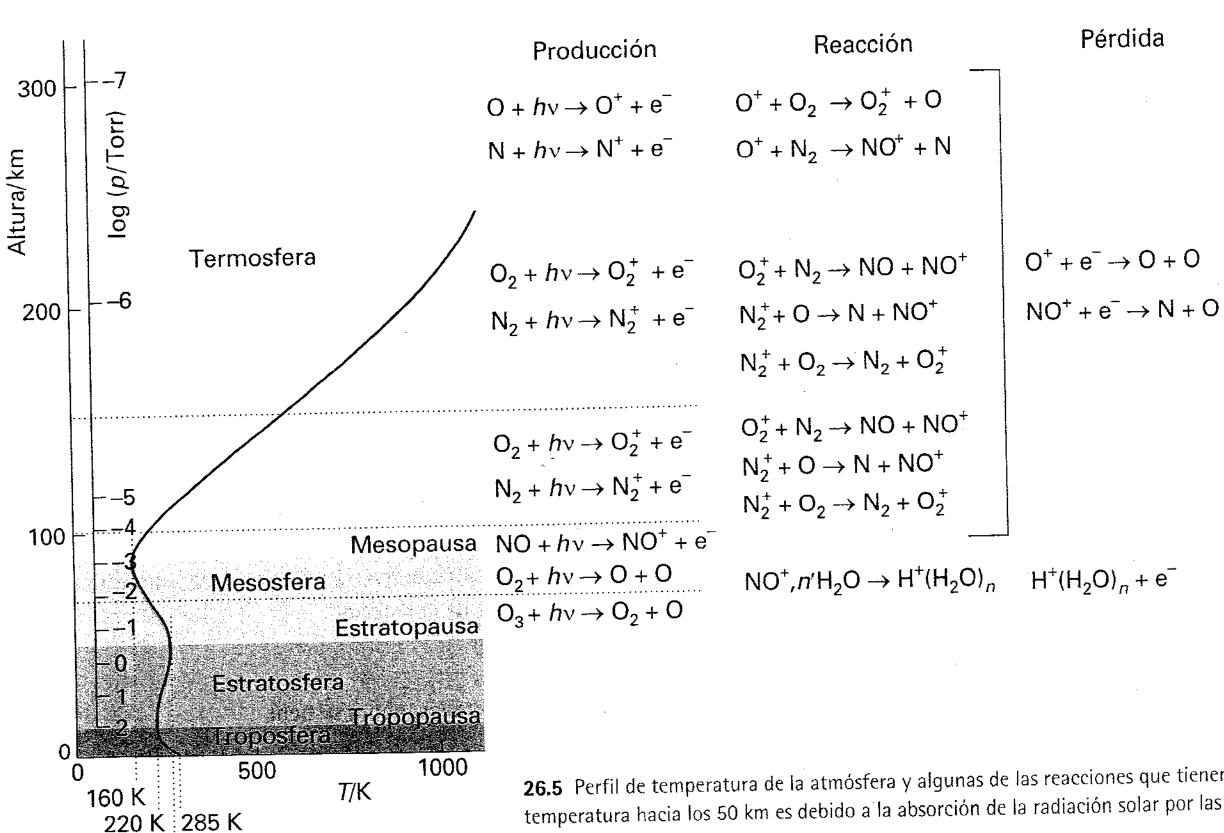
[[X](t) = It]

26.3 Reacciones fotoquímicas

Muchas reacciones pueden ser iniciadas por la absorción de la luz mediante alguno de los mecanismos descritos en la Sección 17.2. Los más importantes son los procesos fotoquímicos que captan la energía radiante del sol. Algunas de estas reacciones conducen al calentamiento de la atmósfera durante el día por absorción de la radiación ultravioleta (Fig. 26.5). Otras incluyen la absorción de la luz roja y azul por la clorofila y el subsiguiente uso de la energía para la síntesis de los carbohidratos a partir del dióxido de carbono y agua. Sin los procesos fotoquímicos, el mundo sería una roca estéril. La Tabla 26.1 recoge algunos procesos que pueden tener lugar a partir de una excitación fotoquímica.

(a) Rendimiento cuántico

Aunque una molécula de reactivo absorba un fotón, la molécula excitada puede no formar productos, ya que existen muchas formas de perder la excitación. El **rendimiento cuántico primario**, ϕ, es el número de moléculas de reactivo que generan productos primarios espe-



26.5 Perfil de temperatura de la atmósfera y algunas de las reacciones que tienen lugar. El pico de temperatura hacia los 50 km es debido a la absorción de la radiación solar por las reacciones de ionización del O_2 y N_2.

cíficos (por ejemplo, átomos o iones) por cada fotón absorbido. Como resultado de una iniciación correcta, se pueden consumir varias moléculas de reactivo. El **rendimiento cuántico global**, Φ, es el número de moléculas de reactivo que reaccionan por cada fotón absorbido. Por ejemplo, en la fotólisis del HI los procesos son:

$$HI + h\nu \longrightarrow H\cdot + I\cdot$$
$$H\cdot + HI \longrightarrow H_2 + I\cdot$$
$$I\cdot + I\cdot + M \longrightarrow I_2 + M^*$$

El rendimiento cuántico global es 2 porque la absorción de un fotón conduce a la destrucción de dos moléculas de HI. En una reacción en cadena, Φ puede ser muy grande, siendo normales valores de 10^4. En tales casos la cadena actúa como un amplificador químico de la etapa de disociación inicial.

Ejemplo 26.3 Determinación del rendimiento cuántico

Cuando se irradia una muestra de 4-heptanona durante 100 s con luz de 313 nm con una potencia de 50 W bajo condiciones de absorción total, se forman 2.8×10^{-3} mol de C_2H_4. ¿Cuál es el rendimiento cuántico para la formación de eteno?

Método Primero, calcular la cantidad de fotones generados en un intervalo Δt: ver Ejemplo 11.1. Después dividir las moléculas de eteno formadas por la cantidad de fotones absorbidos.

Respuesta A partir del Ejemplo 11.1, la cantidad (en moles) de fotones absorbidos es

$$n = \frac{P\Delta t}{(hc/\lambda)N_A}$$

Si $n_{C_2H_4}$ es la cantidad de moléculas de eteno formadas, el rendimiento cuántico es:

$$\Phi = \frac{n_{C_2H_4}}{n} = \frac{n_{C_2H_4}N_A hc}{\lambda P \Delta t}$$

$$= \frac{(2.8 \times 10^{-3}\ \text{mol}) \times (6.022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}) \times (6.626 \times 10^{-34}\ \text{J s}) \times (2.997 \times 10^{8}\ \text{m s}^{-1})}{(50\ \text{J s}^{-1}) \times (3.13 \times 10^{-7}\ \text{m}) \times (100\ \text{s})}$$

$$= 0.21$$

Autoevaluación 26.3 El rendimiento cuántico total para otra reacción a 290 nm es 0.30. ¿Durante cuánto tiempo se debe irradiar con una fuente de 100 W para destruir 1.0 mol de moléculas?

[3.8 h]

(b) Ecuaciones de velocidad fotoquímicas

Como ejemplo de cómo incorporar una etapa de activación fotoquímica a un mecanismo, vamos a considerar la activación fotoquímica de la reacción

$$H_2\ (g) + Br_2\ (g) \longrightarrow 2HBr\ (g)$$

En lugar de la primera etapa de la reacción térmica, ahora se tiene

$$Br_2 \xrightarrow{h\nu} Br\cdot + Br\cdot \qquad v = I_{abs} \tag{5}$$

donde I_{abs} es la velocidad a la que son absorbidos los fotones de una frecuencia adecuada dividido por el volumen en el que tiene lugar el proceso de absorción. Por tanto, I_{abs} debe

ocupar el lugar de $k_a[Br_2][M]$ en el esquema de la reacción térmica, de manera que a partir del Ejemplo 26.1 se puede escribir

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_b(1/k_a[M])^{1/2}[H_2][Br_2]I_{abs}^{1/2}}{[Br_2] + (k_c/k_b')[HBr]} \qquad (6)$$

La Ec. 6 predice que la velocidad de la reacción debe depender de la raíz cuadrada de la intensidad absorbida, hecho que se confirma experimentalmente.

(c) Fotosensibilización

Las reacciones de una molécula que no absorbe directamente se pueden estimular si está presente otra molécula que sí absorbe, dado que ésta le puede transferir su energía mediante una colisión. Un ejemplo de esta **fotosensibilización** es la reacción utilizada normalmente para generar hidrógeno atómico, la irradiación de hidrógeno gas que contiene trazas de vapor de mercurio utilizando una radiación de longitud de onda de 254 nm obtenida con una lámpara de mercurio. Los átomos de Hg se excitan (a Hg*) por absorción resonante de la radiación y después colisionan con las moléculas de H_2. Tienen lugar dos reacciones:

$$Hg^* + H_2 \longrightarrow Hg + H\cdot + H\cdot$$

$$Hg^* + H_2 \longrightarrow HgH + H\cdot$$

La útima reacción es la etapa de iniciación para otras reacciones del mercurio fotosensibilizado, tales como la síntesis del formaldehído a partir de monóxido de carbono e hidrógeno:

$$H\cdot + CO \longrightarrow HCO\cdot$$

$$HCO\cdot + H_2 \longrightarrow HCHO + H\cdot$$

$$HCO\cdot + HCO\cdot \longrightarrow HCHO + CO$$

Nótese que la última etapa es de terminación por desproporción en lugar de por combinación. La fotosensibilización también juega un papel importante en la cinética en disolución. Se suelen utilizar moléculas que contienen un carbonilo cromóforo como la benzofenona ($C_6H_5COC_6H_5$) para captar la luz incidente y transferirla luego a otras especies potencialmente reactivas.

(d) Extinción

Algunas reacciones fotoquímicas se pueden frenar mediante la adición de una especie que elimina la energía de las especies excitadas, efecto que se puede estudiar registrando la fluorescencia a partir del estado excitado. Por ejemplo, considerar el esquema:

$$S + h\nu_i \longrightarrow S^* \qquad v = I$$

$$S^* \longrightarrow S + h\nu_f \qquad v = k_f[S^*]$$

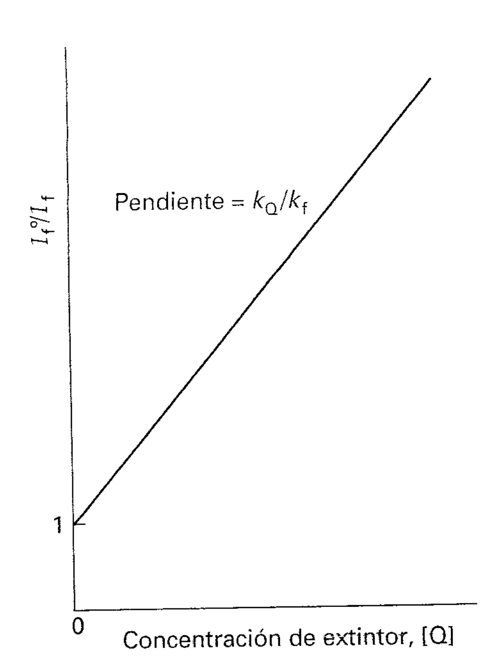
$$S^* + Q \longrightarrow S + Q \qquad v = k_Q[S^*][Q]$$

en el que S es una especie que absorbe, S* un estado singulete excitado, Q un agente extintor y $h\nu_i$ y $h\nu_f$ representan los fotones incidentes y fluorescentes, respectivamente. La aproximación del estado estacionario para S* implica que

$$\frac{d[S^*]}{dt} = I - (k_f + k_Q[Q])[S^*] = 0 \qquad (7)$$

y por tanto

$$[S^*] = \frac{I}{k_f + k_Q[Q]} \qquad (8)$$



26.6 Formato de la representación de Stern-Volmer e interpretación de la pendiente en función de las constantes de velocidad de extinción y fluorescencia.

La intensidad de fluorescencia es proporcional a $k_f[S^*]$, de manera que

$$I_f \propto = \frac{k_f I}{k_f + k_Q[Q]} \tag{9}$$

Si la intensidad de fluorescencia en ausencia de Q se representa por I_f°, se deduce que

$$\frac{I_f^\circ}{I_f} = 1 + \frac{k_Q}{k_f}[Q] \tag{10}$$

Por tanto, una representación de la parte izquierda de esta expresión frente a [Q] debe ser una línea recta de pendiente k_Q/k_f. Dicha representación se conoce como **representación de Stern-Volmer** (Fig. 26.6) y se utiliza para determinar la constante de velocidad de la extinción.

Para obtener las dos constantes de velocidad a partir de k_Q/k_f se mide la constante de tiempo para la caída a partir de un experimento de pulso. La ecuación de velocidad inmediatamente después de que un pulso corto de radiación haya generado una concentración inicial de S* es

$$\frac{d[S^*]}{dt} = -(k_f + k_Q[Q])[S^*] \tag{11}$$

cuya solución es

$$[S^*]_t = [S^*]_0 e^{-t/\tau_f} \qquad \frac{1}{\tau_f} = k_f + k_Q[Q] \tag{12}$$

Por tanto, una representación de $1/\tau_f$ (que se puede obtener a partir de la forma de la curva de la intensidad de fluorescencia frente al tiempo) frente a [Q] proporciona k_f como ordenada en el origen y k_Q como la pendiente.

Reacciones de polimerización

En la **polimerización en cadena** un monómero activado, M, ataca otro monómero, se le adiciona y esta unidad ataca un nuevo monómero y, así sucesivamente. El monómero se va consumiendo lentamente durante la reacción por adición a las cadenas en crecimiento (Fig. 26.7). Los polímeros largos se forman rápidamente y, como se verá en detalle posteriormente, con tiempos de reacción largos se aumenta el rendimiento pero no la masa molar media de polímero obtenido. En la **polimerización por etapas**, cualquier par de monómeros presentes en la mezcla se pueden unir en cualquier momento (Fig. 26.8), de manera que el crecimiento no está confinado a las cadenas ya formadas. De esta forma, los monómeros se eliminan pronto de la mezcla (como veremos posteriormente) y la masa molar media de los productos crece con el tiempo.

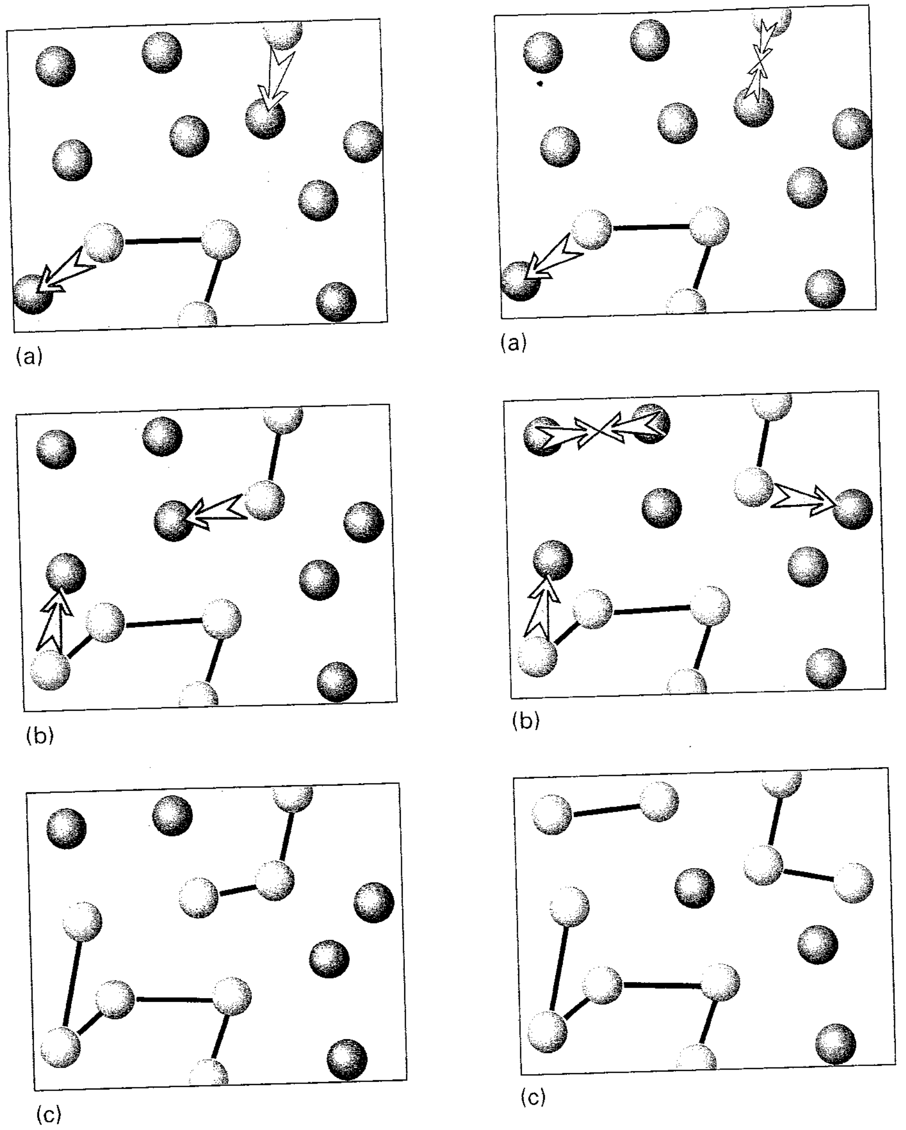
26.4 Polimerización en cadena

La polimerización en cadena conduce a la rápida formación de una cadena polimérica individual por cada monómero activado. Normalmente tiene lugar por adición y es frecuente un proceso en cadena radicalario, tal como se observa en las polimerizaciones por adición del eteno, metilmetacrilato y estireno, representadas por

$$—CH_2CHX\cdot + CH_2{=}CHX \longrightarrow —CH_2CHXCH_2CHX\cdot$$

y reacciones posteriores. El dato fundamental en el análisis cinético (que se resume en la *Justificación 26.1*) es que la velocidad de polimerización es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de iniciador:

$$v = k[I]^{1/2}[M] \tag{13}$$



26.7 Proceso de polimerización en cadena. Las cadenas crecen adquiriendo cada una de ellas monómeros adicionales.

26.8 En la polimerización por etapas, el crecimiento puede tener lugar en cualquier par de monómeros de manera que se van formando nuevas cadenas a lo largo de la reacción.

Justificación 26.1

Existen tres tipos básicos de etapas en las polimerizaciones en cadena:

(a) Iniciación:

$$I \longrightarrow R\cdot + R\cdot \qquad v = k_i[I]$$

$$M + \cdot R \longrightarrow \cdot M_1 \qquad \text{(rápida)}$$

donde I es el iniciador, R· los radicales que forma I y $\cdot M_1$ es un radical monomérico. Aquí hemos propuesto una reacción en la que se produce un radical, pero en algunas polimerizaciones la etapa de iniciación conduce a la formación de un propagador de cadena iónico. La etapa determinante de la velocidad es la formación de los radicales R· por homólisis del iniciador, de manera que la velocidad de iniciación viene dada por la v introducida anteriormente.

(b) Propagación:

$$M + \cdot M_1 \longrightarrow \cdot M_2$$
$$M + \cdot M_2 \longrightarrow \cdot M_3$$
$$\cdots$$
$$M + \cdot M_{n-1} \longrightarrow \cdot M_n \qquad v = k_p[M][\cdot M]$$

La velocidad a la que crece la concentración total de radicales como resultado de estas etapas es igual a la velocidad de la etapa determinante, la de iniciación, de manera que

$$\left(\frac{d[\cdot M]}{dt}\right)_{\text{producción}} = 2\phi k_i[I] \tag{14}$$

donde ϕ es el rendimiento de la etapa de iniciación, la fracción de radicales R· que sucesivamente inician la cadena.

(c) Terminación:

$$\cdot M_n + \cdot M_m \longrightarrow M_{n+m}$$

Si se supone que la velocidad de terminación es independiente de la longitud de la cadena, la ecuación de velocidad para la terminación es

$$v = k_t[\cdot M]^2 \tag{15}$$

y la velocidad de variación de la concentración de radicales por este proceso es

$$\left(\frac{d[\cdot M]}{dt}\right)_{\text{terminación}} = -2k_t[\cdot M]^2 \tag{16}$$

En la práctica se pueden dar otros procesos de terminación o reacciones laterales, tales como las de **transferencia de cadena**, en las que la reacción

$$M + \cdot M_n \longrightarrow \cdot M + M_n$$

inicia una nueva cadena a expensas de un centro en crecimiento.

La concentración total de radicales es aproximadamente constante durante la mayor parte de la polimerización, de manera que la velocidad neta de formación se puede igualar a cero:

$$\frac{d[\cdot M]}{dt} = 2\phi k_i[I] - 2k_t[\cdot M]^2 = 0$$

Por tanto, la concentración estacionaria de radicales viene dada por

$$[\cdot M] = \left(\frac{\phi k_i}{k_t}\right)^{1/2}[I]^{1/2} \tag{17}$$

Dado que la velocidad de propagación de las cadenas (la velocidad a la que se consume el monómero) es

$$\frac{d[\cdot M]}{dt} = -k_p[\cdot M][M] \tag{18}$$

se deduce que

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p\left(\frac{\phi k_i}{k_t}\right)^{1/2}[I]^{1/2}[\cdot M] \tag{19}$$

que tiene la forma de la Ec. 13.

La **longitud de la cadena cinética**, v, es una medida de la eficacia del mecanismo de propagación y se define como la relación entre el número de monómeros consumidos y los centros activos generados en la etapa de iniciación:

$$v = \frac{\text{número de monómeros consumidos}}{\text{centros activos generados}} \qquad [20]$$

La longitud de la cadena cinética es, por tanto, igual a la relación entre las velocidades de propagación e iniciación:

$$v = \frac{\text{velocidad de propagación}}{\text{velocidad de iniciación}} \tag{21}$$

Dado que la velocidad de iniciación es igual a la de terminación, esta expresión se puede escribir (utilizando las constantes introducidas en la *Justificación*) como:

$$v = \frac{k_p[\cdot M][M]}{2k_t[M\cdot]^2} = \frac{k_p[M]}{2k_t[\cdot M]} \tag{22}$$

Cuando se sustituye la expresión del estado estacionario, Ec. 17, se obtiene

$$v = k[M][I]^{-1/2} \qquad k = \tfrac{1}{2}k_p(\phi k_i k_t)^{-1/2} \tag{23}$$

Por tanto, cuanto más lenta es la iniciación de la cadena (menor es la concentración de iniciador y más baja la constante de velocidad), mayor es la longitud de la cadena cinética.

Ejemplo 26.4 Utilización de la longitud de la cadena cinética

Estimar el número medio de unidades en un polímero producido por una reacción en cadena en la que la terminación tiene lugar por combinación de radicales.

Método Dado que la terminación tiene lugar por combinación de dos radicales, el número medio de monómeros en una molécula de polímero, $\langle n \rangle$, producidos por la reacción es la suma de los números de las cadenas de los dos polímeros que se combinan. Este número será, en promedio, igual a v.

Respuesta El número medio de monómeros en una molécula de producto es

$$\langle n \rangle = 2v = 2k[M][I]^{-1/2}$$

con k dada por la Ec. 23.

Comentario Por tanto, cuanto más lenta es la iniciación (expresada por la constante de velocidad k_i y la concentración de iniciador [I]), mayor es la longitud media de la cadena y, por tanto, mayor es la masa molar media del polímero. Algunas de las consecuencias de la existencia de distintas masas molares para un polímero se vieron en el Capítulo 23; ahora veremos cómo ejercer un control cinético sobre dichas masas molares.

Autoevaluación 26.4 Otra terminación posible es la reacción de desproporción de la forma $M\cdot + \cdot M \rightarrow M + {:}M$. Calcular la longitud media del polímero.

$[\langle n \rangle = k[M][I]^{-1/2}]$

26.5 Polimerización por etapas

La polimerización por etapas tiene lugar normalmente mediante una reacción de condensación, en la que se elimina una molécula pequeña (normalmente H_2O) en cada etapa. Este tipo de polimerización es el mecanismo de formación de las poliamidas, como el nylon-66:

$$H_2N(CH_2)_6NH_2 + HOOC(CH_2)_4COOH$$
$$\longrightarrow H_2N(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4COOH + H_2O$$
$$\longrightarrow H{-}[NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO]_n{-}OH$$

De forma similar se obtienen los poliésteres y los poliuretanos, estos últimos sin eliminación. Por ejemplo, un poliéster se puede considerar como el resultado de una condensación por etapas de un hidroxiácido HO–M–COOH. Estudiaremos la formación de un poliéster a partir de un

momómero de este tipo y mediremos el progreso de la reacción en función de los grupos -COOH (denominados A) que desaparecen de la muestra a lo largo de la reacción. Dado que la reacción de condensación puede tener lugar entre moléculas que contienen cualquier número de monómeros, en la mezcla de reacción se formarán cadenas de longitudes muy diferentes. Veremos cómo utilizar el esquema de reacción para predecir la distribución de masas molares.

(a) Ecuación de velocidad de una polimerización por etapas

Cabe esperar que la condensación sea de segundo orden global respecto a la concentración de los grupos -OH y -COOH (o grupos A):

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[OH][A] \tag{24a}$$

Sin embargo, ya que existe un grupo -OH por cada grupo -COOH, esta ecuación es la misma que

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \tag{24b}$$

Suponiendo que la constante de velocidad de la condensación es independiente de la longitud de la cadena, k permanece constante a lo largo de la reacción. La solución de esta ecuación de velocidad viene dada por la Ec. 25.12 y es

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + kt[A]_0} \tag{25}$$

La fracción, p, de grupos -COOH que han condensado en un tiempo t es

$$p = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = \frac{kt[A]_0}{1 + kt[A]_0} \tag{26}$$

Ejemplo 26.5 Cálculo del grado de polimerización

Obtener una expresión para el crecimiento temporal del grado de polimerización de un polímero obtenido mediante una polimerización por etapas.

Método Dado que existe un grupo A por cada molécula de polímero, el número de monómeros por molécula de polímero viene dado por la relación entre la concentración inicial de A, $[A]_0$, y el número de grupos terminales, [A], a un tiempo dado. Por ejemplo, si inicialmente había 1000 grupos A y ahora hay 10, cada polímero debe contener en promedio 100 monómeros. El valor de [A] se puede expresar en función de p y, por tanto, en función del tiempo utilizando la Ec. 26.

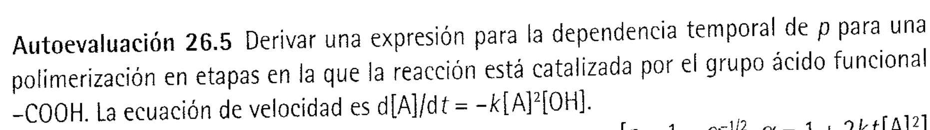
Respuesta El número medio de monómeros por molécula de polímero es

$$\langle n \rangle = \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{1-p}$$

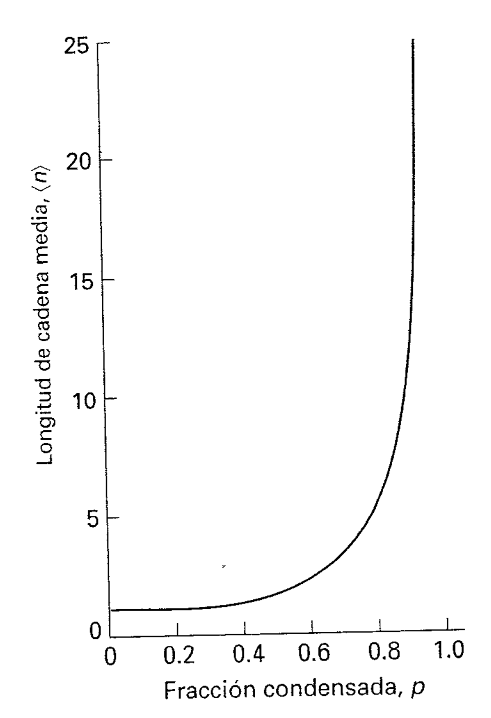
Este resultado se ilustra en la Fig. 26.9. Sustituyendo el valor de p dado por la Ec. 26, se obtiene

$$\langle n \rangle = 1 + kt[A]_0$$

Comentario La longitud media aumenta linealmente con el tiempo de manera que, cuanto más dure el proceso de polimerización, mayor será la masa molar media del producto obtenido.


Autoevaluación 26.5 Derivar una expresión para la dependencia temporal de p para una polimerización en etapas en la que la reacción está catalizada por el grupo ácido funcional -COOH. La ecuación de velocidad es $d[A]/dt = -k[A]^2[OH]$.

$[p = 1 - \alpha^{-1/2}, \alpha = 1 + 2kt[A]_0^2]$



26.9 Longitud de cadena media de un polímero en función de la fracción de monómeros reaccionados, p. Obsérvese que p debe ser muy cercana a 1 para que las cadenas sean largas.

Catálisis y oscilación

Si la energía de activación de una reacción es alta, a temperaturas normales sólo una pequeña porción de las colisiones moleculares conduce a productos. Un **catalizador** es una sustancia que acelera una reacción sin sufrir un cambio químico neto. El catalizador funciona disminuyendo la energía de activación de la reacción al proporcionar un camino alternativo que evita la etapa determinante lenta de la reacción no catalizada, de manera que a la misma temperatura la reacción resulta más rápida. Los catalizadores pueden ser muy efectivos; por ejemplo, la energía de activación para la descomposición del peróxido de hidrógeno en disolución es de 76 kJ mol^{-1}, siendo lenta a temperatura ambiente. Si se añade una pequeña cantidad de yoduro la energía de activación disminuye a 57 kJ mol^{-1} y la constante de velocidad aumenta en un factor de 2000. Las enzimas, que son catalizadores biológicos, son muy específicas y pueden tener un efecto espectacular en las reacciones que controlan. La energía de activación para la hidrólisis ácida de la sacarosa es de 107 kJ mol^{-1}, pero la enzima sacarasa la reduce a 36 kJ mol^{-1}, lo que significa una aceleración de la reacción de 10^{12} a la temperatura corporal (310 K).

Un **catalizador homogéneo** es un catalizador que está en la misma fase que la mezcla de reacción, como un ácido añadido a una disolución acuosa. Un **catalizador heterogéneo** está en una fase distinta, como un catalizador sólido para una reacción en fase gas. Examinaremos ahora la catálisis homogénea, mientras que la catálisis heterogénea se tratará en el Capítulo 28.

26.6 Catálisis homogénea

Para analizar la manera de operar de un catalizador homogéneo examinaremos la descomposición del peróxido de hidrógeno catalizada por bromuro:

$$2H_2O_2\,(aq) \longrightarrow 2H_2O\,(aq) + O_2\,(g)$$

Se cree que la reacción tiene lugar a través del siguiente preequilibrio:

$$H_3O^+ + H_2O_2 \rightleftharpoons H_3O_2^+ + H_2O \qquad K = \frac{[H_3O_2^+]}{[H_2O_2][H_3O^+]}$$

$$H_3O_2^+ + Br^- \longrightarrow HOBr + H_2O \qquad v = k[H_3O_2^+][Br^-]$$

$$HOBr + H_2O_2 \longrightarrow H_3O^+ + O_2 + Br^- \qquad \text{(rápida)}$$

(La actividad del H_2O se ha considerado igual a 1 en la constante de equilibrio.) Dado que la segunda etapa es la determinante, se puede obtener la ecuación de velocidad para la reacción global igualando la velocidad global a la de la segunda etapa y utilizando la constante de equilibrio para expresar la concentración de $H_3O_2^+$ en función de los reactivos:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_{ef}[H_2O_2][H_3O^+][Br^-] \qquad k_{ef} = kK \tag{27}$$

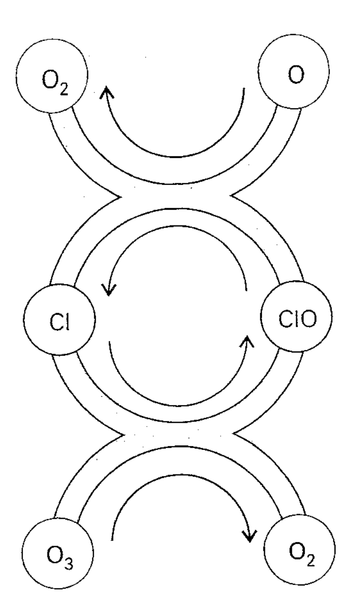
que está de acuerdo con la dependencia observada experimentalmente con la concentración de Br^- y el pH de la disolución. La energía de activación observada es la del coeficiente de velocidad efectivo kK. En ausencia de iones Br^- la reacción no puede proceder a través del esquema establecido, observándose una energía de activación mucho más elevada.

En la **catálisis ácida** la etapa central es la transferencia de un protón al sustrato:

$$X + HA \longrightarrow HX^+ + A^- \qquad HX^+ \longrightarrow \text{productos}$$

reacción que constituye el proceso primario en la solvólisis de ésteres y en el tautomerismo ceto-enólico. En la **catálisis básica** se transfiere un protón del sustrato a la base:

$$XH + B \longrightarrow X^- + BH^+ \qquad X^- \longrightarrow \text{productos}$$



26.10 Ciclo catalítico que muestra la propagación de la descomposición del ozono por los átomos de cloro. Obsérvese cómo se reciclan los átomos de Cl.

Es el proceso primario en la isomerización y halogenación de compuestos orgánicos y en las reacciones de Claisen y aldol.

En la química atmosférica intervienen ciclos de catálisis homogénea. Por ejemplo, la presencia de átomos de cloro que provienen de la fotólisis de los CFC (clorofluorocarbonos) puede comportar la descomposición del ozono en la estratosfera (Fig. 26.10):

$$Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2 \qquad ClO + O \longrightarrow Cl + O_2$$

26.7 Autocatálisis

La **autocatálisis** es la catálisis de una reacción por alguno de sus productos; por ejemplo, en la reacción A → P la ecuación de velocidad puede tener la forma

$$v = k[A][P] \qquad (28)$$

de manera que la velocidad aumenta con la formación de productos. La reacción se inicia porque existen otros caminos para que se forme una cantidad inicial de P, que después interviene en la reacción propiamente autocatalítica. Un ejemplo de autocatálisis en dos etapas lo proporciona la **reacción de Belousov-Zhabotinskii** (reacción BZ) que se discutirá posteriormente en este capítulo:

$$BrO_3^- + HBrO_2 + H_3O^+ \longrightarrow 2BrO_2 + 2H_2O$$
$$2BrO_2 + 2Ce(III) + 2H_3O^+ \longrightarrow 2HBrO_2 + 2Ce(IV) + 2H_2O$$

El producto $HBrO_2$ es un reactivo en la primera etapa.

La importancia industrial de la autocatálisis (que se observa en reacciones tales como las oxidaciones) reside en que se puede lograr una velocidad de reacción máxima, siempre que se aseguren unas concentraciones óptimas de reactivo y producto.

Ejemplo 26.6 Cálculo de las concentraciones en una reacción autocatalítica

Integrar la ecuación de velocidad dada por la Ec. 28 para la reacción autocatalítica A → P.

Método La velocidad viene dada por la Ec. 28 con $v = -d[A]/dt$. Es conveniente escribir $[A] = [A]_0 - x$, $[P] = [P]_0 + x$ y escribir las expresiones para la velocidad de variación de cada especie en función de x.

Respuesta Con la sustitución indicada, la velocidad se expresa como

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([P]_0 + x)$$

La integración por fracciones parciales utilizando la relación

$$\frac{1}{([A]_0 - x)([P]_0 + x)} = \frac{1}{[A]_0 + [P]_0}\left(\frac{1}{[A]_0 - x} + \frac{1}{[P]_0 + x}\right)$$

conduce a

$$\frac{1}{[A]_0 + [P]_0} \ln\left(\frac{([P]_0 + x)[A]_0}{[P]_0([A]_0 - x)}\right) = kt$$

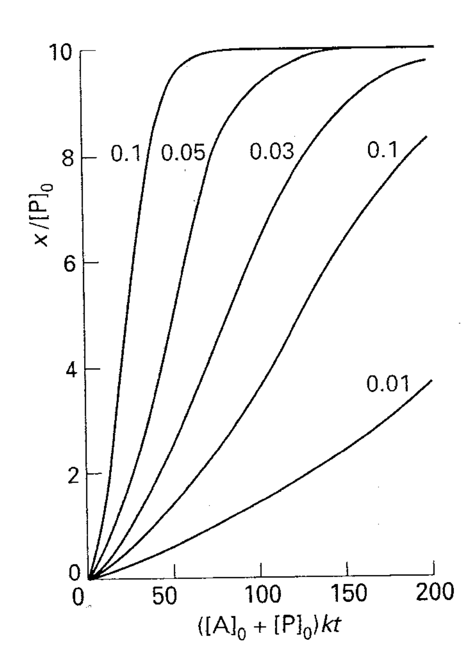
Esta expresión se puede reordenar a

$$\frac{x}{[P]_0} = \frac{e^{at} - 1}{1 + be^{at}} \qquad a = ([A]_0 + [P]_0)k \qquad b = \frac{[P]_0}{[A]_0}$$

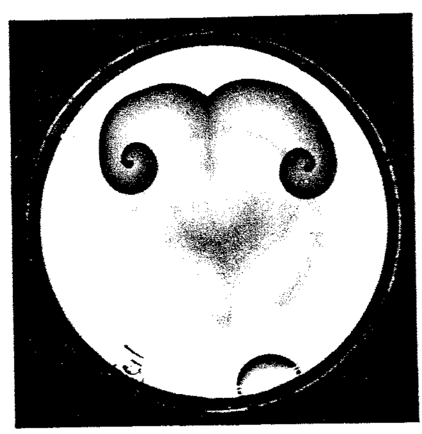
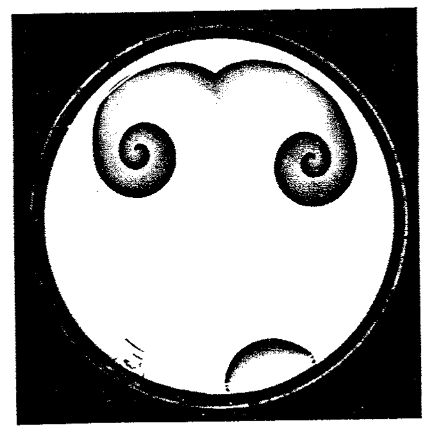
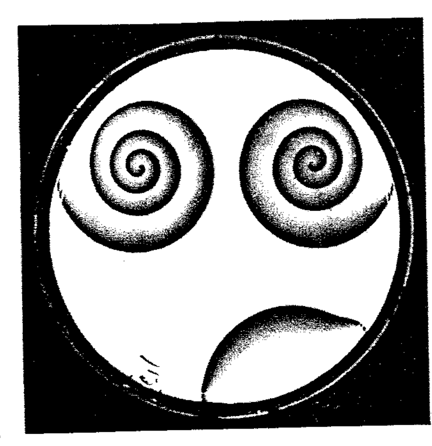
Comentario Esta solución está representada en la Fig. 26.11. La velocidad de reacción es inicialmente lenta (hay poco P), después aumenta (P y A están ambos presentes) y finalmente disminuye (cuando A ha desaparecido).

Autoevaluación 26.6 ¿Para qué tiempo la velocidad de reacción es máxima?

$[t_{max} = -(1/ka) \ln b]$



26.11 Concentración de producto durante la reacción autocatalítica A → P discutida en el Ejemplo 26.6. Las curvas individuales se identifican según el valor de *b*.

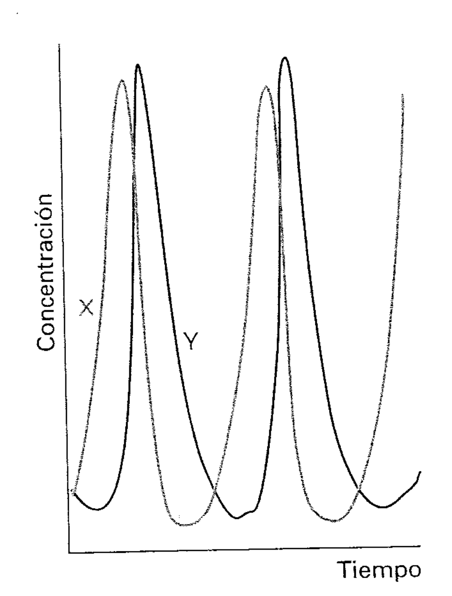




26.12 Algunas reacciones muestran oscilaciones temporales y otras oscilaciones espaciales periódicas. Esta secuencia de fotografías muestra la aparición de un modelo espacial.

26.8 Reacciones oscilantes

Una consecuencia de la autocatálisis es la posibilidad de que las concentraciones de reactivos, intermedios y productos puedan variar periódicamente, ya sea espacial o temporalmente (Fig. 26.12). La oscilación química es el análogo a la oscilación eléctrica, con la autocatálisis jugando el papel de realimentación positiva. Las reacciones oscilantes son mucho más que curiosidades de laboratorio; aunque se dan pocas en procesos industriales, existen muchos ejemplos en sistemas biológicos donde la célula actúa como reactor químico. El ritmo de los latidos cardíacos, por ejemplo, se mantiene mediante reacciones oscilantes. Se sabe también que se producen en el ciclo glucolítico, en el que una molécula de glucosa genera dos moléculas de ATP (mediante reacciones catalizadas por enzimas que implican al ATP). Todos los metabolitos de la cadena oscilan en las mismas condiciones y con el mismo período, pero con diferente fase.

(a) Mecanismo de Lotka-Volterra



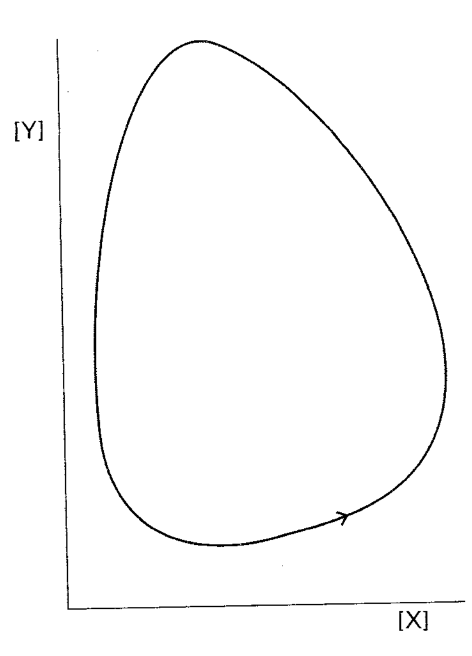
26.13 Variación periódica de las concentraciones de los intermedios X e Y en la reacción de Lotka-Volterra. El sistema está en estado estacionario, pero no en equilibrio.

Para ilustrar cómo tienen lugar las oscilaciones, utilizaremos una reacción autocatalítica de una forma particularmente simple, aunque los mecanismos reales descubiertos hasta el momento sean diferentes. El **mecanismo de Lotka-Volterra** es el siguiente:

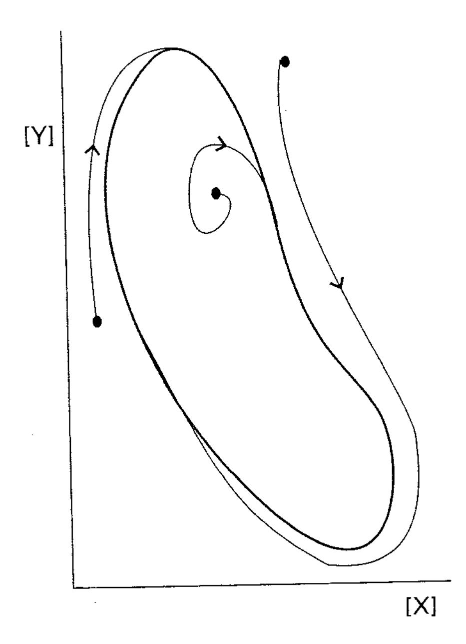
$$\begin{aligned}
&\text{(a)}\quad A + X \longrightarrow X + X \qquad \frac{d[A]}{dt} = -k_a[A][X]\\
&\text{(b)}\quad X + Y \longrightarrow Y + Y \qquad \frac{d[X]}{dt} = -k_b[X][Y]\\
&\text{(c)}\quad Y \longrightarrow B \qquad \frac{d[B]}{dt} = -k_c[Y]
\end{aligned} \qquad (29)$$

Las etapas (a) y (b) son autocatalíticas. La concentración de A se mantiene constante siendo suministrado al reactor a medida que se necesita (B no participa en la reacción una vez que se ha formado, de manera que no es necesario eliminarlo; en la práctica normalmente se elimina). Por tanto, el número de variables se reduce a las concentraciones de los intermedios, [X] y [Y]. Obsérvese que se consigue un **estado estacionario** mantenido por el flujo de A en el reactor, que no se debe confundir con la aproximación del estado estacionario utilizada anteriormente; en este caso, las ecuaciones de velocidad para las concentraciones de X e Y se resuelven exactamente manteniendo la [A] a un valor arbitrario pero constante.

Las ecuaciones de Lotka-Volterra se pueden resolver numéricamente y los resultados se pueden presentar de dos formas. La primera manera es representando [X] y [Y] frente al



26.14 Una representación alternativa de la variación periódica de [X] y [Y] es representarlas una frente a otra. En este caso el sistema describe órbitas cerradas, obteniéndose órbitas distintas con condiciones iniciales diferentes.



26.15 Algunas reacciones oscilantes se aproximan a trayectorias cerradas, cualesquiera que sean las condiciones iniciales. La trayectoria cerrada (aquí en verde) se denomina ciclo límite.

tiempo (Fig. 26.13), aunque se puede obtener la misma información de forma más sucinta representando una concentración frente a la otra (Fig. 26.14).

La variación periódica de las concentraciones de los intermedios se puede explicar de la siguiente manera: en determinado momento puede existir sólo una pequeña cantidad de X, pero la reacción (a) suministra más y la formación de X autocataliza la producción de más X (X aumenta bruscamente). Sin embargo, a medida que se forma X se puede iniciar la reacción (b), inicialmente de forma lenta porque [Y] es pequeña, pero la autocatálisis produce un aumento de Y. Este aumento, sin embargo, elimina X, la reacción (a) se hace lenta y se genera menos X. Dado que hay menos X disponible, la reacción (b) se hace más lenta. Al haber menos Y que elimine X, X tiene la oportunidad de crecer de nuevo de forma importante y así sucesivamente.

(b) El bruselator

Otro grupo interesante de ecuaciones es el conocido como **bruselator**, nombre de un oscilador propuesto por el grupo de Bruselas de Ilya Prigogine:

$$\begin{aligned}
&\text{(a)} \quad A \longrightarrow X \qquad \frac{d[X]}{dt} = k_a[A] \\
&\text{(b)} \quad X + X + Y \longrightarrow Y + Y + Y \qquad \frac{d[Y]}{dt} = k_b[X]^2[Y] \\
&\text{(c)} \quad B + X \longrightarrow Y + C \qquad \frac{d[Y]}{dt} = k_c[B][X] \\
&\text{(c)} \quad X \longrightarrow D \qquad \frac{d[X]}{dt} = -k_d[X]
\end{aligned} \tag{30}$$

Dado que las concentraciones de reactivos (A y B) se mantienen constantes, las dos variables son las concentraciones de X e Y. Estas concentraciones se pueden calcular resolviendo numéricamentes las ecuaciones de velocidad; la Fig. 26.15 muestra la representación de los resultados obtenidos. La característica interesante es que cualesquiera que sean las concentraciones iniciales de X e Y, el sistema se estabiliza con la misma variación periódica de las concentraciones. Esta trayectoria común se denomina un **ciclo límite** y su período depende de los valores de las constantes de velocidad. Un ciclo límite es un ejemplo de una estructura que los matemáticos denominan **atractor** porque parece que atrae hacia sí mismo las trayectorias próximas. En la química convencional, que estudia sistemas cerrados de reactivos y productos, el estado de equilibrio es un atractor determinado por el valor mínimo de la energía de Gibbs, a una presión y temperatura determinadas. En sistemas abiertos lejos del equilibrio, un ciclo límite puede actuar como un atractor.

(c) El oregonator

Una de las primeras reacciones oscilantes estudiadas y que se ha analizado sistemáticamente es la reacción BZ mencionada anteriormente, que tiene lugar en una disolución ácida de una mezcla de bromato potásico, ácido malónico y una sal de cerio(IV). El mecanismo ha sido estudiado por Richard Noyes y comprende 18 etapas elementales con 21 especies químicas distintas. La característica principal de este mecanismo sumamente complejo se puede reproducir mediante el siguiente **oregonator** (denominado de este modo porque Noyes y su grupo trabajan en Oregón), donde A representa el BrO_3^-, C el HBrO, D un producto, X representa el $HBrO_2$, Y el Br^- y Z el Ce^{4+}:

$$\begin{aligned}
&\text{(a)} \quad A + Y \longrightarrow X \\
&\text{(b)} \quad X + Y \longrightarrow C \\
&\text{(c)} \quad A + X \longrightarrow X + X + Z \\
&\text{(d)} \quad X + X \longrightarrow D \\
&\text{(e)} \quad Z \longrightarrow Y
\end{aligned} \tag{31}$$

En el modelo, las concentraciones de A, C y D son constantes manteniendo un flujo de entrada de reactivos y eliminando los productos. Las oscilaciones se originan del mismo modo que en el bruselator y se pueden atribuir a la autocatálisis de la etapa (c) y a las relaciones entre las reacciones representadas en las demás etapas.

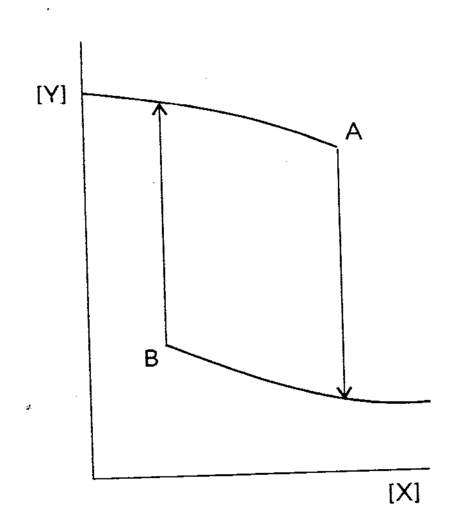
(d) Biestabilidad

Se han intentado analizar las causas que originan las oscilaciones más allá del simple reconocimiento del papel desempeñado por la autocatálisis. Parece que para que un sistema presente oscilaciones se han de cumplir tres condiciones:

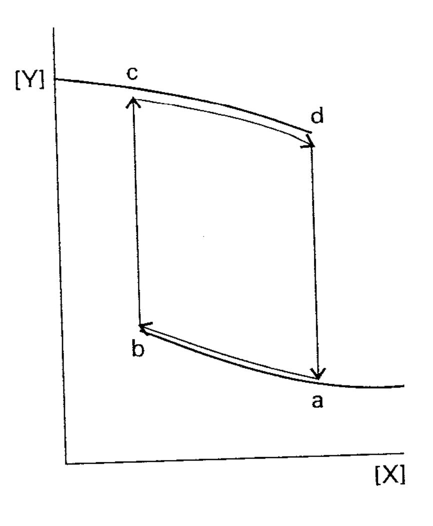
1. Las reacciones deben estar lejos del equilibrio.
2. Las reacciones deben contener etapas autocatalíticas.
3. El sistema ha de poder existir en dos estados estacionarios.

Este último criterio se denomina **biestabilidad** y es una característica que nos conduce mucho más allá de lo que es habitual a partir de las propiedades de equilibrio de un sistema.

Considérese una reacción con dos intermedios, X e Y. Si la concentración de Y en el reactor es elevada y se añade X, la concentración de Y puede disminuir como muestra la línea superior de la Fig. 26.16. Si la concentración de X es elevada, a medida que se añade Y la reacción puede conducir a un aumento lento de la concentración de Y, como se observa en la línea inferior. Sin embargo, en ambos casos se puede alcanzar una concentración que salte de una línea a otra (del mismo modo que un líquido sobreenfriado puede solidificar repentinamente). Las dos curvas representan dos estados estables del sistema biestable. Ninguno de los estados es de equilibrio en el sentido termodinámico, sino que son estados estacionarios que están muy lejos del equilibrio; las concentraciones de X e Y son consecuencia de los flujos continuos de reactivos que entran y productos que salen del reactor.

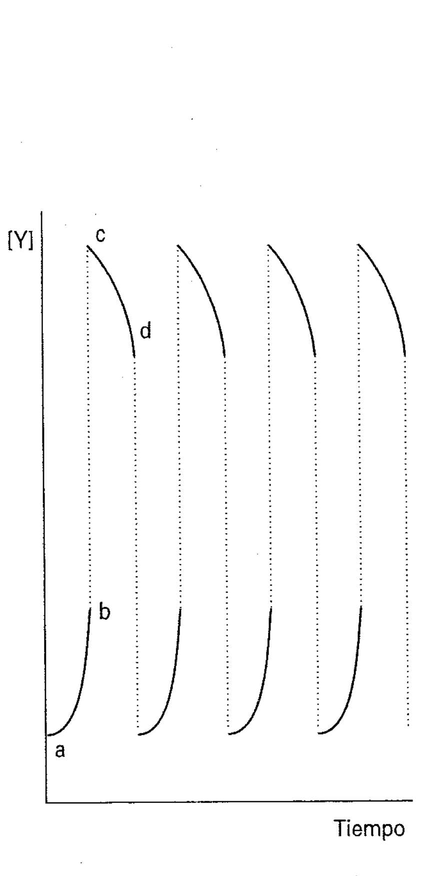


26.16 Un sistema que presenta biestabilidad. Cuando se aumenta la concentración de X (añadiéndolo al reactor) la concentración de Y disminuye a lo largo de la curva superior, pero en A cae bruscamente a un valor más bajo. Si entonces disminuye la concentración de X, la concentración aumenta a lo largo de la curva inferior, pero aumenta bruscamente a un valor más elevado en el punto B.

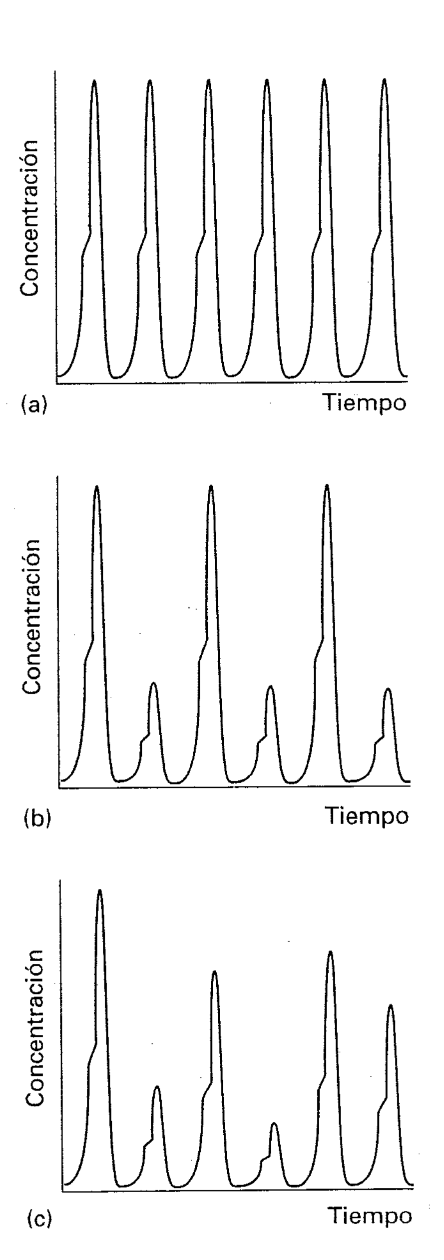


26.17 Oscilación química en un sistema biestable como resultado del efecto de una tercera sustancia Z que puede reaccionar con X para generar Y y con Y para producir X. Como resultado, el sistema varía periódicamente entre las curvas inferior y superior.

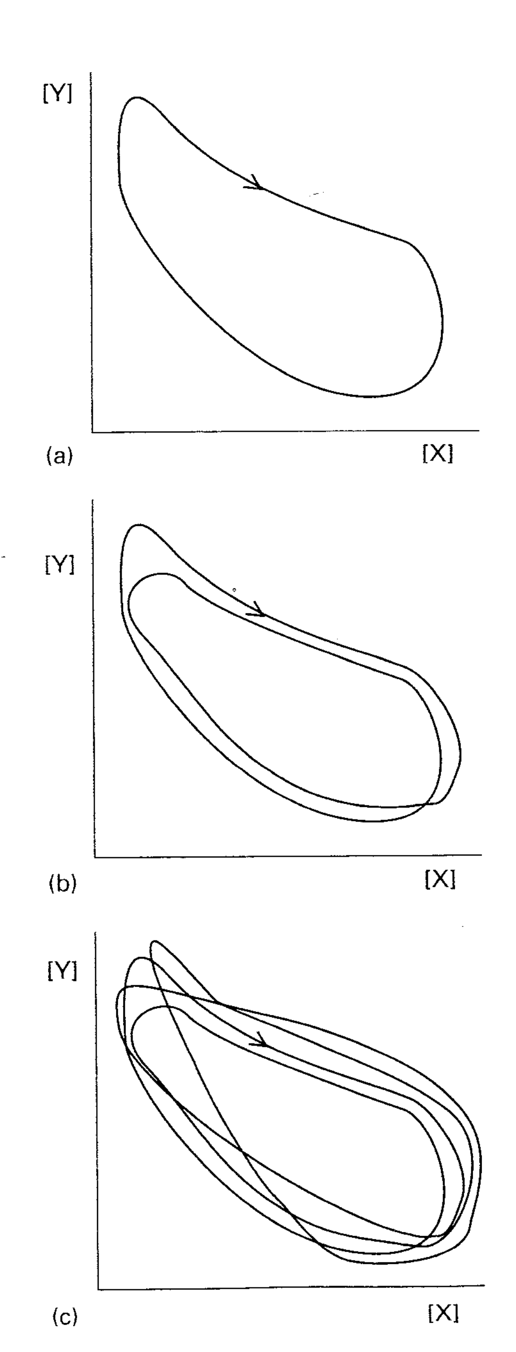
Consideremos ahora qué sucede cuando está presente un tercer intermedio, Z, que reacciona tanto con X como con Y. En ausencia de Z el flujo de materia puede corresponder al estado estable de la curva superior de la Fig. 26.17. Sin embargo, a medida que Z reacciona con Y para producir X, el estado del sistema se desplaza a lo largo de la curva (hacia la derecha, a medida que Y disminuye y X aumenta) hasta que se produce la transición brusca a la curva inferior. En este momento Z reacciona con X y genera Y, lo que significa que la composición se mueve hacia la izquierda a lo largo de la curva inferior. Sin embargo, se alcanza un punto, cuando la concentración de X se ha reducido mucho y la de Y ha aumen-



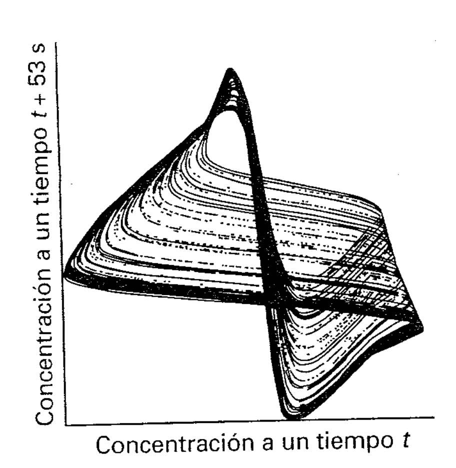
26.18 El salto de una rama a otra en un sistema biestable es visto por un observador como una serie de incrementos y disminuciones periódicos de la concentración.



26.19 Aparición del caos como resultado de la duplicación de período. (a) Oscilación estacionaria, (b) oscilación después de una etapa de duplicación de período, (c) régimen caótico después de muchas duplicaciones de período.



26.20 Trayectorias sucesivas de la concentración (a) antes de la duplicación de período, (b) después de una etapa de duplicación de período, (c) después de muchas etapas de duplicación de período.



26.21 Representación de un atractor extraño para un sistema que presenta caos químico.

tado mucho, en el que se produce una transición brusca a la curva superior y el proceso se inicia nuevamente. El salto de un estado estable al otro se manifiesta en forma de un aumento o una disminución bruscos de la concentración de una especie (Fig. 26.18).

Actualmente es posible predecir la presencia de sistemas químicos biestables y anticipar la formación de oscilaciones mediante el estudio de las zonas de concentración y de las constantes de velocidad de las etapas elementales. Sin embargo, aún se está lejos de poder utilizar estas ideas para explicar la expresión genética, las manchas de los tigres y mariposas o las oscilaciones de las llamas frías, casos en los que se cree que intervienen estos procesos.

26.9 Caos químico

Un avance significativo de la cinética química en los últimos años ha sido el descubrimiento de ecuaciones de velocidad para reacciones complejas que tienen soluciones caóticas innatas. Concretamente, se ha hallado que las soluciones de ciertas ecuaciones de velocidad, aunque están completamente determinadas por la estructura de las ecuaciones, no se pueden utilizar para predecir la composición del sistema a partir de su composición inicial. Sería altamente sorprendente que las ecuaciones cinéticas que hemos considerado, u otras con ligeras modificaciones, presentaran estas soluciones caóticas. En lugar de una reacción que muestra un comportamiento oscilatorio periódico, las concentraciones entran en oscilaciones caóticas y las concentraciones de los intermedios muestran amplitudes y frecuencias impredecibles (Fig. 26.19). Tal comportamiento puede ser literalmente un caso de vida o muerte si se da, por ejemplo, en los latidos del corazón. El tipo de caos que se genera a partir de ecuaciones diferenciales no lineales bien definidas (y a menudo simples) se conoce como **caos determinístico**, para el que el comportamiento de las soluciones es predecible pero infinitamente sensible a las condiciones iniciales.

Existen diferentes maneras por las que se puede conducir una reacción a un régimen caótico. Por ejemplo, en ciertos sistemas el cambio de un parámetro (tal como la velocidad de flujo o de agitación del reactor) puede conducir a que se doble sucesivamente el período del ciclo límite (Fig. 26.20). Cuando tiene lugar esta **duplicación de período** el sistema debe circular el doble alrededor del ciclo antes de restablecer un par de concentraciones iniciales. Así, después de una modificación posterior del parámetro, el período se duplica de nuevo y el ciclo límite circula cuatro veces antes de repetirse. A medida que el período se va duplicando, la periodicidad del movimiento es menos aparente y finalmente aparecen fluctuaciones al azar. La trayectoria de la composición del sistema en este momento es muy compleja y puede trazar caminos que nunca coinciden o se entrecruzan. Tal camino se conoce como un **atractor extraño** (Fig. 26.21).

Sin embargo, debe enterderse que el término "caos" es engañoso en algunos aspectos. En primer lugar, las condiciones bajo las que ciertos sistemas de ecuaciones diferenciales muestran duplicación de período se pueden especificar de forma exacta y la progresión a través de ciclos de duplicación de período muestra una regularidad considerable, común en muchas clases de sistemas. Cuanto mejor se pueda especificar exactamente una composición, mejor se podrá predecir otra composición posterior. La incapacidad para predecir la composición de un sistema en régimen caótico deriva de la incapacidad de conocer experimentalmente las condiciones iniciales exactas o de realizar una determinación posterior de la composición en un instante exacto. El hecho de que un sistema caótico sea impredecible no se debe a la formulación o a las soluciones de las ecuaciones diferenciales que describen las velocidades de los procesos, sino a nuestra habilidad en relacionar estas soluciones con el sistema práctico de interés, dada la imprecisión inherente de las observaciones experimentales.

Ideas clave

Reacciones en cadena

☐ reacción en cadena

26.1 Estructura de las reacciones en cadena

☐ propagador de cadena
☐ reacción en cadena radicalaria
☐ etapa de iniciación
☐ termólisis
☐ fotólisis
☐ etapa de propagación
☐ etapa de ramificación
☐ etapa de inhibición
☐ etapa de terminación
☐ etapa de barrido
☐ pirólisis
☐ mecanismo de Rice-Herzfeld
☐ reacción hidrógeno-bromo

26.2 Explosiones

☐ explosión térmica
☐ explosión por ramificación de cadena
☐ zona de explosión
☐ primer límite de explosión
☐ segundo límite de explosión
☐ tercer límite de explosión

26.3 Reacciones fotoquímicas

☐ rendimiento cuántico primario
☐ rendimiento cuántico global
☐ ecuación de velocidad fotoquímica
☐ fotosensibilización
☐ representación de Stern-Volmer (10)

Reacciones de polimerización

☐ polimerización en cadena
☐ polimerización por etapas

26.4 Polimerización en cadena

☐ transferencia de cadena
☐ longitud de cadena cinética (20)
☐ ecuación de velocidad para la polimerización en cadena (23)

26.5 Polimerización por etapas

☐ fracción polimerizada (26)

Catálisis y oscilación

☐ catalizador
☐ catálisis homogénea
☐ catálisis heterogénea

26.6 Catálisis homogénea

☐ catálisis ácida
☐ catálisis básica

26.7 Autocatálisis

☐ autocatálisis
☐ reacción de Belousov-Zhabotinskii (BZ)

26.8 Reacciones oscilantes

☐ mecanismo de Lotka-Volterra
☐ condición de estado estacionario
☐ bruselator
☐ ciclo límite
☐ atractor
☐ oregonator
☐ biestabilidad

26.9 Caos químico

☐ caos determinístico
☐ duplicación de período
☐ atractor extraño

Lecturas adicionales

Artículos de interés general

K.J. Laidler, Rate-controlling step: a necessary or useful concept? *J. Chem. Educ.* **65**, 250 (1988).

A.F. Shaaban, The integrated rate equation of the nitric oxide-oxygen reaction. *J. Chem. Educ.* **67**, 869 (1990).

J.N. Spencer, Competitive and coupled reactions. *J. Chem. Educ.* **69**, 281 (1992).

R.T. Raines y D.E. Hansen, An intuitive approach to steady-state kinetics. *J. Chem. Educ.* **65**, 757 (1988).

P. Engelking, Laser photochemistry. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **8**, 283. VCH, New York (1994).

G.F. Swiegers, Applying the principles of chemical kinetics to population growth problems. *J. Chem. Educ.* **70**, 364 (1993).

J.G. Eberhardt y E. Levin, A simplified integration technique for reaction rate laws of integral order in several substances. *J. Chem. Educ.* **72**, 193 (1995).

X. Tan, S. Lindenbaum, y N. Meltzer, A unified equation for chemical kinetics. *J. Chem. Educ.* **71**, 566 (1994).

G.I. Gellene, Application of kinetic approximations to the A + B $\rightleftarrows$ C reaction system. *J. Chem. Educ.* **72**, 196 (1995).

S. Bluestone y K.Y. Yan, A method to find the rate constants in chemical kinetics of a complex reaction. *J. Chem. Educ.* **72**, 884 (1995).

F. Mata-Pérez y J.F. Pérez-Benito, The kinetic rate law for autocatalytic reactions. *J. Chem. Educ.* **64**, 925 (1987).

L.J. Soltzberg, Self-organization in chemistry. *J. Chem. Educ.* **66**, 187 (1989).

R.J. Field, The language of dynamics. *J. Chem. Educ.* **66**, 188 (1989).

K.L. Stevenson y O. Horváth, Reactions induced by light. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **16**, 117. VCH, New York (1996).

C.L. McCormick, Polymerization and polymer reactions. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **14**, 445. VCH, New York (1996).

R.M. Noyes, Some models of chemical oscilators. *J. Chem. Educ.* **66**, 190 (1989).

I.R. Epstein, The role of flow systems in far-from-equilibrium dynamics. *J. Chem. Educ.* **66**, 191 (1989).

R.J. Field y F.W. Schneider, Oscillating chemical reactions and nonlinear dynamics. *J. Chem. Educ.* **66**, 195 (1989).

E. Hughes, Jr, Solving differential equations in kinetics by using power series. *J. Chem. Educ.* **66**, 46 (1989).

W. Jahnke y A.T. Winfree, Recipes for Belousov-Zhabotinsky reagents. *J. Chem. Educ.* **68**, 320 (1991).

S.K. Scott, Oscillations in simple models of chemical systems. *Acc. Chem. Res.* **20**, 186 (1987).

P. Brumer y M. Shapiro, Coherence chemistry: controlling chemical reactions with lasers. *Acc. Chem. Res.* **22**, 407 (1989).

H.G. Schuster, Chaotic phenomena. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L Trigg), **3**, 189. VCH, New York (1992).

Textos y fuentes de datos e información

M.J. Pilling y P.W. Seakins, *Reaction kinetics*. Oxford University Press (1995).

S.R. Logan, *Chemical kinetics*. Longman, Harlow (1996).

F.W. Billmeyer, *Textbook of polymer science*. Wiley-Interscience, New York (1984).

M. Kucera, *Comprehensive chemical kinetics: mechanism and kinetics of addition polymerizations*, vol. 31. Elsevier, Amsterdam (1992).

R.P. Wayne, *Principles and applications of photochemistry*. Oxford University Press (1988).

R.P. Wayne, *Chemistry of atmospheres*. Clarendon Press, Oxford (1991).

C.H. Bamford y C.F. Tipper (ed.), *Comprehensive chemical kinetics*, vols. 1-26. Elsevier, Amsterdam (1969-86).

R.G. Compton (ed.), *Comprehensive chemical kinetics*, vols. 27-33, Elsevier, Amsterdam (1987-92).

S.K. Scott, *Oscillations, waves, and chaos in chemical kinetics*, Oxford Chemistry Primers. Oxford University Press (1994).

M. Boudart, *Kinetics of chemical processes*. Butterworth, London (1991).

P. Gray y S.K. Scott, *Chemical oscillations and instabilities*. Clarendon Press, Oxford (1990).

Ejercicios

En los ejercicios y problemas siguientes se recomienda que las constantes de velocidad se identifiquen con el número de la etapa correspondiente del mecanismo propuesto y con una prima en las etapas inversas.

26.1 (a) Derivar la ecuación de velocidad para la descomposición del ozono en la reacción $2O_3(g) \rightarrow 3O_2(g)$ según el mecanismo propuesto:

(1) $O_3 \rightleftharpoons O_2 + O$ (directa k_1, inversa k_1')
(2) $O + O_3 \longrightarrow 2O_2$

26.1 (b) Basándose en el mecanismo propuesto, justificar que la ecuación de velocidad para la descomposición $2N_2O_5\,(g) \rightarrow 4NO_2\,(g) + O_2\,(g)$ es $v = k[N_2O_5]$.

(1) $N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2 + NO_3$ (directa k_1, inversa k_1')
(2) $NO_2 + NO_3 \longrightarrow NO_2 + O_2 + NO$
(3) $NO + N_2O_5 \longrightarrow 3NO_2$

26.2 (a) Para la descomposición del N_2O_5 del Ejercicio 26.1b se ha propuesto un mecanismo ligeramente distinto, que difiere sólo en la última etapa, la cual se reemplaza por

(3) $NO + NO_3 \longrightarrow 2NO_2$

Demostrar que este mecanismo conduce a la misma ecuación de velocidad global.

26.2 (b) Considerar el siguiente mecanismo para la descomposición térmica de R_2:

(1) $R_2 \longrightarrow 2R$
(2) $R + R_2 \longrightarrow P_B + R'$
(3) $R' \longrightarrow P_A + R$
(4) $2R \longrightarrow P_A + P_B$

donde R_2, P_A y P_B son hidrocarburos estables y R y R' son radicales. Hallar la dependencia de la velocidad de descomposición de R_2 con la concentración de R_2.

26.3 (a) Basándose en la Fig. 26.3, determinar el intervalo de presión para una explosión por ramificación de cadena en la reacción hidrógeno-oxígeno a 800 K.

26.3 (b) Basándose en la Fig. 26.3, determinar el intervalo de presión para una explosión por ramificación de cadena en la reacción hidrógeno-oxígeno a (a) 700 K, (b) 900 K.

26.4 (a) En una reacción fotoquímica $A \rightarrow 2B + C$ el rendimiento cuántico con una luz de 500 nm es de 2.1×10^2 mol einstein^{-1}. Después de exponer 300 mmol de A a la luz se han formado 2.28 mmol de B. ¿Cuántos fotones han sido absorbidos por A?

26.4 (b) En una reacción fotoquímica $A \rightarrow B + C$ el rendimiento cuántico con una luz de 500 nm es de 1.2×10^2 mol einstein^{-1}. Después de exponer 200 mmol de A a la luz se han formado 1.77 mmol de B. ¿Cuántos fotones han sido absorbidos por A?

26.5 (a) En un experimento diseñado para medir el rendimiento cuántico de una reacción fotoquímica, la sustancia absorbente se expone durante 45 minutos a una luz de 490 nm proveniente de una fuente de 100 W. La intensidad de la luz transmitida es el 40 % de la intensidad incidente. Como resultado de la irradiación, se descomponen 0.344 mol de la sustancia absorbente. Determinar el rendimiento cuántico.

26.5 (b) En un experimento para medir el rendimiento cuántico de una reacción fotoquímica, la sustancia absorbente se expone durante 28.0 min a una luz de 320 nm proveniente de una fuente de 87.5 W. La intensidad de la luz transmitida es 0.257 veces la de la luz incidente. Como resultado de la irradiación, se descomponen 0.324 mol de la sustancia absorbente. Determinar el rendimiento cuántico.

26.6 (a) La reacción de condensación de la propanona, $(CH_3)_2CO$, en medio acuoso está catalizada por bases, B, que reaccionan reversiblemente con la propanona para formar el carbanión $C_3H_5O^-$. Posteriormente el carbanión reacciona con una molécula de propanona para dar producto. Una versión simplificada del mecanismo es:

(1) $AH + B \longrightarrow BH^+ + A^-$
(2) $A^- + BH^+ \longrightarrow AH + B$
(3) $A^- + AH \longrightarrow$ producto

donde AH representa la propanona y A^- su carbanión. Utilizar la aproximación del estado estacionario para hallar la concentración del carbanión y derivar la ecuación de velocidad para la formación de producto.

26.6 (b) Consideremos la reacción de catálisis ácida:

(1) $HA + H^+ \rightleftharpoons HAH^+$ (directa k_1, inversa k'_1; ambas rápidas)
(2) $HAH^+ + B \longrightarrow BH^+ + AH$ (k_2, lenta)

Deducir la ecuación de velocidad y demostrar que puede ser independiente del término específico $[H^+]$.

26.7 (a) Considerar el siguiente mecanismo para una reacción en cadena:

(1) $AH \longrightarrow A\cdot + H\cdot$
(2) $A\cdot \longrightarrow B\cdot + C$
(3) $AH + B \longrightarrow A\cdot + D$
(4) $A\cdot + B\cdot \longrightarrow P$

Identificar las etapas de iniciación, propagación y terminación. Utilizando la aproximación del estado estacionario, demostrar que la descomposición de AH es de primer orden respecto a AH.

26.7 (b) Considerar el siguiente mecanismo para una reacción en cadena:

(1) $A_2 \longrightarrow 2A\cdot$
(2) $A\cdot \longrightarrow B\cdot + C$
(3) $A\cdot + P \longrightarrow B\cdot$
(4) $A\cdot + B\cdot \longrightarrow P$

Identificar cualquiera de las etapas de iniciación, propagación, inhibición, barrido y terminación. Utilizando la aproximación del estado estacionario, deducir la ecuación de velocidad para la desaparición de A_2.

Problemas

Problemas numéricos

26.1 El número de fotones que inciden sobre una muestra se puede determinar mediante diferentes métodos, siendo el más clásico la actinometría química. La descomposición del ácido oxálico, $(COOH)_2$, en presencia de sulfato de uranilo, $(UO_2)SO_4$, tiene lugar según la secuencia:

(1) $UO^{2+} + h\nu \longrightarrow (UO^{2+})^*$
(2) $(UO^{2+})^* + (COOH)_2 \longrightarrow UO^{2+} + H_2O + CO_2 + CO$

con un rendimiento cuántico de 0.53 a la longitud de onda utilizada. La cantidad de ácido oxálico existente después de la exposición se puede determinar mediante valoración (con $KMnO_4$) y la fracción descompuesta se puede utilizar para determinar el número de fotones incidentes. En un experimento determinado, la disolución actinométrica estaba formada por 5.232 g de ácido oxálico anhidro en 25.0 cm^3 de agua (junto con la sal de uranilo). Después de 300 s de exposición, la disolución resultante se valoró con $KMnO_4$(aq) 0.212 M, requiriéndose 17.0 cm^3 para oxidar completamente el ácido restante. ¿Cuál es la velocidad de incidencia de los fotones a la longitud de onda del experimento? Expresar el resultado en fotones/segundo y en einstein/segundo.

26.2 Cuando se ilumina la benzofenona con luz ultravioleta se excita a un estado singulete, que cambia rápidamente a triplete y emite fosforescencia. La trietilamina ejerce un efecto de extinción sobre el triplete. La siguiente tabla muestra la variación de la intensidad de fosforescencia con la concentración de amina en un experimento con metanol como disolvente. Un experimento de fotólisis de flash mostró que la vida media de la fluorescencia en ausencia de extinción es de 29 μs. ¿Cuál es el valor de k_q?

$[Q]/(\text{mol L}^{-1})$	0.0010	0.0050	0.0100
$I_f/$(unidades arbitrarias)	0.41	0.25	0.16

26.3 Los estudios de las reacciones de combustión dependen del conocimiento de la concentración de átomos de H y de radicales HO. Medidas en sistemas de flujo utilizando ESR para la detección de radicales proporcionaron información sobre las reacciones:

(1) $H + NO_2 \longrightarrow OH + NO$ $k_1 = 2.9 \times 10^{10}$ L mol^{-1} s^{-1}
(2) $OH + OH \longrightarrow H_2O + O$ $k_2 = 1.55 \times 10^9$ L mol^{-1} s^{-1}
(3) $O + OH \longrightarrow O_2 + H$ $k_3 = 1.1 \times 10^{10}$ L mol^{-1} s^{-1}

[J.N. Bradley, W. Hack, K. Hoyermann y H.G. Wagner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1889 (1973)]. Partiendo de unas concentraciones iniciales de átomos de H y de NO_2 de 4.5×10^{-10} mol cm^{-3} y de 5.6×10^{-10} mol cm^{-3}, respectivamente, calcular y representar las curvas mostrando las concentraciones en función del tiempo para O, O_2 y OH en el intervalo de 0-10 ns.

26.4 En un estudio mediante técnicas de flujo de la reacción entre átomos de O y Cl_2 [J.N. Bradley, D.A. Whytock y T.A. Zaleski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1251 (1973)] a presiones de cloro elevadas, las representaciones de $\ln([O]_0/[O])$ en función de la distancia a lo largo del tubo de flujo dieron líneas rectas, siendo $[O]_0$ la concentración de oxígeno en ausencia de cloro. Partiendo de una velocidad de flujo de 6.66 m s^{-1} y de los datos que aparecen a continuación, obtener la constante de velocidad para la reacción $O + Cl_2 \rightarrow ClO + Cl$.

l/cm	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18
$\ln([O]_0/[O])$	0.27	0.31	0.34	0.38	0.45	0.46	0.50	0.55	0.56	0.60

con $[O]_0 = 3.3 \times 10^{-8}$ mol L^{-1}, $[Cl_2] = 2.54 \times 10^{-7}$ mol L^{-1} y $p = 1.70$ Torr.

26.5 Los modelos para el crecimiento de la población son análogos a las ecuaciones de velocidad para las reacciones químicas. En el modelo de Malthus (1798) la velocidad de cambio de la población N del planeta se describe como dN/dt = nacimientos − muertes. El número de nacimientos y muertes son proporcionales a la población, con constantes de proporcionalidad b y d. Obtener la ecuación de velocidad integrada. ¿Cómo se ajustan los datos siguientes, muy aproximados, de la población del planeta en función del tiempo?

Año	1750	1825	1922	1960	1974	1987
$N/10^9$	0.5	1	2	3	4	5

Problemas teóricos

26.6 Se observa que una reacción autocatalítica $A \rightarrow P$ tiene una ecuación de velocidad $d[P]/dt = k[A]^2[P]$. Integrar la ecuación de velocidad para unas concentraciones iniciales $[A]_0$ y $[P]_0$. Calcular el tiempo al que la velocidad alcanza su máximo.

26.7 Otra reacción con estequiometría $A \rightarrow P$ tiene una ecuación de velocidad $d[P]/dt = k[A][P]^2$. Integrar la ecuación de velocidad para unas concentraciones iniciales $[A]_0$ y $[P]_0$. Calcular el tiempo al que la velocidad alcanza un máximo.

26.8 En la Sección 26.1b se especifica el mecanismo de Rice-Herzfeld para la deshidrogenación del etano y se indica que conduce a una cinética de primer orden. Confirmar esta afirmación y hallar las aproximaciones que conducen a la ecuación de velocidad allí indicada. ¿Cómo se pueden cambiar las condiciones para que la reacción muestre órdenes distintos?

26.9 La fotólisis del $Cr(CO)_6$ en presencia de ciertas moléculas M puede conducir a la siguiente secuencia de reacciones:

$$\begin{aligned}
&(1)\ Cr(CO)_6 + h\nu \longrightarrow Cr(CO)_5 + CO \\
&(2)\ Cr(CO)_5 + CO \longrightarrow Cr(CO)_6 \\
&(3)\ Cr(CO)_5 + M \longrightarrow Cr(CO)_5M \\
&(4)\ Cr(CO)_5M \longrightarrow Cr(CO)_5 + M
\end{aligned}$$

Suponer que la intensidad de luz absorbida es tan débil que $I \ll k_4[Cr(CO)_5M]$. Hallar el factor f de la ecuación $d[Cr(CO)_5M]/dt = -f[Cr(CO)_5M]$. Demostrar que una representación de $1/f$ frente a [M] debería dar una línea recta.

26.10 Se ha propuesto el siguiente mecanismo para la descomposición térmica del acetaldehído (etanal):

$$\begin{aligned}
&(1)\ CH_3CHO \longrightarrow \cdot CH_3 + CHO \\
&(2)\ \cdot CH_3 + CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + \cdot CH_2CHO \\
&(3)\ \cdot CH_2CHO \longrightarrow CO + \cdot CH_3 \\
&(4)\ \cdot CH_3 + \cdot CH_3 \longrightarrow CH_3CH_3
\end{aligned}$$

Hallar una expresión para la velocidad de formación de metano y para la desaparición del acetaldehído.

26.11 Expresar la desviación cuadrática media, $\{\langle M^2\rangle - \langle \overline{M}\rangle^2\}^{1/2}$, de la masa molar de un polímero de condensación en función de p y deducir su dependencia temporal.

26.12 Calcular la relación entre la masa molar cúbica media y la cuadrática media en función de (a) la fracción p, (b) la longitud de cadena.

26.13 Derivar una expresión para la velocidad de desaparición de una especie A en una reacción fotoquímica cuyo mecanismo es:

(1) iniciación con luz de intensidad I, $A \longrightarrow 2R\cdot$
(2) propagación, $A + R\cdot \longrightarrow R\cdot + B$
(3) terminación, $R\cdot + R\cdot \longrightarrow R_2$

Demostrar que las medidas de velocidad proporcionarán sólo una combinación de k_2 y k_3 si se alcanza un estado estacionario, mientras que se podrán calcular separadamente si no se alcanza un estado estacionario.

26.14 Se ha determinado que la cloración fotoquímica del cloroformo en fase gas sigue una ecuación de velocidad $d[CCl_4]/dt = k[Cl_2]^{1/2}I_a^{1/2}$. Proponer un mecanismo que conduzca a esta ecuación de velocidad a elevadas presiones de cloro.

26.15 Cuando una reacción está provocada por la absorción de la luz no son aplicables las consideraciones de equilibrio convencionales. Así, las concentraciones de reactivos y productos pueden diferir considerablemente de sus valores de equilibrio. Por ejemplo, supóngase que la reacción $A \rightarrow B$ está provocada por la absorción de la luz con una velocidad igual a I_a, pero que la reacción inversa $B \rightarrow A$ es bimolecular y de segundo orden con velocidad $k[B]^2$. ¿Cuál es la concentración estacionaria de B? ¿Por qué difiere este "estado fotoestacionario" del estado de equilibrio?

26.16 Escribir un programa para la integración de las ecuaciones de Lotka-Volterra y prepararlas para representar la concentración de Y en función de la de X. Estudiar las consecuencias sobre la integración de la variación de las concentraciones iniciales. Identificar las condiciones (concentraciones de X e Y) correspondientes al estado estacionario de las ecuaciones de Lotka-Volterra (el punto en el centro de las órbitas).

26.17 Establecer las ecuaciones de velocidad de X y de Y en función del oregonator y estudiar las propiedades periódicas de las soluciones.

26.18 Muchos procesos biológicos y bioquímicos incluyen etapas autocatalíticas. En el modelo SIR para la propagación y descenso de enfermedades infecciosas, la población se divide en tres clases: los susceptibles, S, que pueden enfermar, los infecciosos, I, que están enfermos y pueden contagiar y la clase eliminada, R, que han enfermado y se han recuperado, los que han muerto y los que son inmunes o están aislados. El mecanismo para este modelo implica las siguientes ecuaciones de velocidad:

$$\frac{dS}{dt} = -rSI \qquad \frac{dI}{dt} = rSI - aI \qquad \frac{dR}{dt} = aI$$

¿Cuáles son las etapas autocatalíticas de este mecanismo? Hallar las condiciones para las que la relación a/r implica que la enfermedad se va a extender (una epidemia) o va a desaparecer. Demostrar que este sistema implica una población constante, $N = S + I + R$, lo que significa que las escalas de tiempo de nacimientos, muertes por otras causas o migraciones se suponen grandes comparadas con la de la propagación de la enfermedad.

Problemas adicionales propuestos por Carmen Giunta y Charles Trapp

26.19 J.D. Chapple-Sokol, C.J. Giunta y R.G. Gordon [*J. Electrochem. Soc.* **136**, 2993 (1989)] proponen el siguiente mecanismo en cadena radicalario para la oxidación del silano por el óxido nitroso en fase gas:

$$\begin{aligned}
&(1)\ N_2O \longrightarrow N_2 + O \\
&(2)\ O + SiH_4 \longrightarrow SiH_3 + OH \\
&(3)\ OH + SiH_4 \longrightarrow SiH_3 + H_2O \\
&(4)\ SiH_3 + N_2O \longrightarrow SiH_3O + N_2 \\
&(5)\ SiH_3O + SiH_4 \longrightarrow SiH_3OH + SiH_3 \\
&(6)\ SiH_3 + SiH_3O \longrightarrow (H_3Si)_2O
\end{aligned}$$

Identificar cada etapa según su papel en la cadena. Utilizar la aproximación del estado estacionario para demostrar que el mecanismo conduce

a la siguiente ecuación de velocidad para la desaparición de SiH_4 (suponiendo que k_1 y k_6 son pequeñas):

$$\frac{d[SiH_4]}{dt} = -k[N_2O][SiH_4]^{1/2}$$

26.20 La radiación ultravioleta fotoliza el O_3 a O_2 y O. Determinar la velocidad a la que se consume el ozono por una radiación de 305 nm en una capa de la estratosfera de 1 km de grosor. El rendimiento cuántico es de 0.94 a 220 K, la concentración alrededor de 8×10^{-9} mol L^{-1}, el coeficiente de absorción molar de 260 L mol^{-1} cm^{-1} y el flujo de la radiación de 305 nm es de alrededor de 1×10^{14} fotones cm^{-2} s^{-1}. Datos obtenidos de W.B. DeMore, S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb y M.J. Molina, *Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling: Evaluation Number 11*, JPL Publication 94-26 (1994).

26.21 En los últimos años los compuestos de arilmercurio han tenido una importancia creciente en la síntesis orgánica, debido a su facilidad para aceptar a prácticamente todos los grupos funcionales importantes y a su estabilidad química y térmica. Y. Wang [*Int. J. Chem. Kinet.* **25**, 91 (1993)] ha estudiado la cinética y el mecanismo de dimerización de arilmercuriales (A), con fórmulas XC_6H_4HgCl (X = H, p-CH_3, m-CH_3, o-CH_3, p-Cl y otros) catalizada por $[ClRh(CO)_2]_2$(C) en hexametilfosforamida (HMPA). La dimerización observada en cada caso se representa por la ecuación 2ArHgCl → ArAr + $HgCl_2$ + Hg. Se observa que las representaciones de $x/([A]_0 - x)$, donde x es la concentración molar del compuesto de arilmercurio que ha reaccionado y $[A]_0$ la concentración inicial, frente al tiempo son lineales. En cada caso $[A]_0 = 0.100$ mol L^{-1} y $[C] = 5.00 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}. Los datos de concentración en función del tiempo a 60°C para los compuestos con X = H y Cl son:

X = H	$x/([A]_0 - x)$	0.14	0.48	0.63	0.84	1.12
	t/min	25	85	115	150	205
X = p-Cl	$x/([A]_0 - x)$	0.04	0.27	0.60	1.05	
	t/min	30	123	236	405	

Para el resto de compuestos de la serie se obtienen resultados similares. (a) Representar estos datos y confirmar que las reacciones son de segundo orden. ¿Se ajustarían también los datos con una ecuación integrada de primer orden? (b) El mecanismo propuesto para estas reacciones es:

$$[ClRh(CO)_2]_2 + ArHgCl \rightleftharpoons [ArRh(CO)_2]_2 + HgCl_2 \quad (1)\ k_1,\ k_{-1},\ \text{rápidas}$$

$$[ArRh(CO)_2]_2 + ArHgCl \rightleftharpoons [Ar_2Rh(CO)_2HgCl \quad (2)\ k_2,\ k_{-2},\ \text{lentas}$$

$$Ar_2Rh(CO)_2HgCl \longrightarrow [ClRh(CO)_2]_2 + ArAr + Hg \quad (3)\ k_3,\ \text{rápida}$$

Derivar la ecuación de velocidad para la desaparición de ArHgCl y determinar las condiciones bajo las que este mecanismo justifica los resultados experimentales.

26.22 La descomposición térmica del óxido nitroso, 2NO(g) → N_2(g) + O_2(g) es una de las reacciones más ampliamente estudiadas en fase gas, debido a su importancia en la química atmosférica. El mecanismo de H. Wise y M.F. Freech [*J. Chem. Phys.* **22**, 1724 (1952)] es el que se acepta normalmente:

(a) $NO \longrightarrow N_2O + O$ $\quad k_a$
(b) $O + NO \longrightarrow O_2 + N$ $\quad k_b$
(c) $N + NO \longrightarrow N_2 + O$ $\quad k_c$
(d) $2O + M \longrightarrow O_2 + M$ $\quad k_d$
(e) $O_2 + M \longrightarrow 2O + M$ $\quad k_{-d}$

(a) Identificar las etapas del mecanismo como iniciación, propagación, etc. (b) Escribir la expresión completa para la velocidad de desaparición del NO. ¿A qué se reduce esta ecuación bajo los siguientes supuestos: $v_b = v_c$ cuando [N] alcanza su valor estacionario, la velocidad de la etapa de propagación es más rápida que la de iniciación y los átomos de oxígeno están en equilibrio con las moléculas de oxígeno? (c) Encontrar una expresión para la energía de activación efectiva, $E_{a,\,ef}$, de la reacción global en función de las energías de activación de las etapas individuales. (d) Estimar $E_{a,\,ef}$ a partir de las energías de enlace de las especies implicadas. (e) R.J. Wu y C.T. Yeh [*Int. J. Chem. Kinet.* **28**, 89 (1996)] han puesto de manifiesto que los valores experimentales de $E_{a,\,ef}$ obtenidos por diferentes autores varían entre 253 y 357 kJ mol^{-1}. Los autores sugieren que el equilibrio entre átomos y moléculas de oxígeno es incierto y que la aproximación del estado estacionario debería aplicarse al mecanismo completo. Obtener la ecuación de velocidad basada en la aproximación del estado estacionario y encontrar su expresión para la baja conversión de NO (concentración de O_2 baja). (f) Cuando la conversión es importante, Wu y Yeh sugieren dos etapas adicionales que compiten con la etapa (a) como etapas de iniciación:

$$O_2 + M \longrightarrow 2O + M$$
$$NO + O_2 \longrightarrow O + NO_2$$

Obtener la ecuación de velocidad para este mecanismo alternativo y estimar de nuevo las energías de activación aparentes. ¿El intervalo de los valores de $E_{a,\,ef}$ obtenido teóricamente está de acuerdo con las discrepancias experimentales?

26.23 La reacción de formación del agua ha sido ampliamente estudiada y aún sigue despertando interés. A pesar de tantos estudios, aún existen discrepancias sobre su mecanismo aunque, dado que las explosiones tienen lugar a valores determinados de la presión, cualquier mecanismo propuesto debe ser consistente con la existencia de los límites de explosión. Un mecanismo plausible es el del Ejemplo 26.2 y otro sería el siguiente:

$$H_2 \longrightarrow 2H$$
$$H + O_2 \longrightarrow OH + O$$
$$O + H_2 \longrightarrow OH + H$$
$$H + O_2 \longrightarrow HO_2$$
$$HO_2 + H_2 \longrightarrow H_2O + OH$$
$$HO_2 + \text{pared} \longrightarrow \text{destrucción}$$
$$H + M \longrightarrow \text{destrucción}$$

De forma similar a la del Ejemplo 26.2, demostrar si este mecanismo puede conducir o no a explosiones bajo las condiciones adecuadas.

26.24 Durante muchos años se ha considerado que la reacción H_2 (g) + I_2 (g) → 2HI (g) y su inversa eran reacciones elementales bimoleculares. Sin embargo, J.H. Sullivan [*J. Chem. Phys.* **46**, 73 (1967)] sugirió que el siguiente mecanismo de reacción, originalmente propuesto por M. Bodenstein [*Z. physik. Chem.* **29**, 56 (1898)], proporcionaba una explicación más adecuada de los resultados experimentales:

(a) $I_2 \longrightarrow I + I$ $\quad k_a,\ k_a'$
(b) $I + I + H_2 \longrightarrow HI + HI$ $\quad k_b$

Obtener la expresión para la velocidad de formación de HI según este mecanismo. ¿Bajo qué condiciones conduce esta ecuación de velocidad a la del mecanismo aceptado inicialmente?

27 Dinámica de reacciones moleculares

Encuentros reactivos

27.1 Teoría de colisiones

27.2 Reacciones controladas por difusión

27.3 Ecuación de balance de materia

Teoría del complejo activado

27.4 Coordenada de reacción y estado de transición

27.5 Ecuación de Eyring

27.6 Aspectos termodinámicos

Dinámica de colisiones moleculares

27.7 Colisiones reactivas

27.8 Superficies de energía potencial

27.9 Algunos resultados experimentales y calculados

Ideas clave

Lecturas adicionales

Ejercicios

Problemas

La teoría de colisiones ofrece la explicación cuantitativa más simple de las velocidades de reacción, aunque sólo se puede utilizar para la discusión de reacciones entre especies sencillas en fase gas. Las reacciones en disolución se pueden clasificar en dos tipos: las controladas por difusión, cuya velocidad se puede cuantificar utilizando la ecuación de difusión, y las controladas por activación. En la teoría del complejo activado se supone que las moléculas de reactivo forman un complejo que se puede estudiar analizando la población de sus niveles energéticos. Esta teoría proporciona una aproximación termodinámica a las velocidades de reacción que permite expresar la constante de velocidad en función de parámetros termodinámicos, hecho que resulta útil para parametrizar las velocidades de las reacciones en disolución. El nivel más alto de sofisticación se obtiene utilizando las superficies de energía potencial y analizando el movimiento de las moléculas a través de estas superficies. Veremos que este análisis proporciona una descripción detallada de las distintas etapas por las que transcurre una reacción siendo, además, susceptible de comprobación experimental.

En este momento hemos llegado al punto central de la química, donde se examinan los detalles de lo que les ocurre a las moléculas en el punto culminante de las reacciones, cuando se producen cambios importantes de estructura y se redistribuyen entre los enlaces energías del orden de las energías de disociación: se rompen los viejos enlaces y se forman los nuevos.

Como cabe suponer, el cálculo de las constantes de velocidad a partir de los principios básicos es muy difícil pero, igual que en otros problemas complejos, se pueden establecer las características principales de una forma bastante sencilla de manera que las complicaciones sólo aparecen cuando se investiga el problema más a fondo. En este capítulo abordaremos el cálculo de una constante de velocidad de una reacción bimolecular elemental a tres niveles. Veremos que se puede obtener mucha información a partir de las reacciones en fase gas, aunque la mayoría de las reacciones interesantes tienen lugar en disolución, de manera que estudiaremos también en qué medida se pueden predecir las velocidades de tales reacciones.

Encuentros reactivos

En esta sección se consideran dos aproximaciones elementales al cálculo de las velocidades de reacción, una para las reacciones en fase gas y la otra para reacciones en disolución. Ambas aproximaciones se basan en el hecho de que las moléculas de reactivo se deben encontrar y que la reacción sólo tiene lugar si las moléculas poseen cierta energía mínima. En la **teoría de colisiones** para reacciones bimoleculares en fase gas, mencionada brevemente en la Sección 25.5b, solamente se forman productos si la colisión es suficientemente energética ya que, en caso contrario, las moléculas se separan de nuevo después de la colisión. En disolución, las moléculas reaccionantes pueden difundir y adquirir energía de las moléculas que las rodean mientras están en contacto.

27.1 Teoría de colisiones

Consideremos la reacción bimolecular elemental:

$$A + B \longrightarrow P \qquad v = k_2[A][B] \tag{1}$$

donde P significa productos, y para la que se quiere calcular la constante de velocidad de segundo orden k_2.

Podemos anticipar la forma general de la expresión de k_2 considerando los requisitos físicos de la reacción. Es razonable suponer que la velocidad v será proporcional al número de colisiones y, por tanto, a la velocidad media $\bar{c} \propto (T/M)^{1/2}$ donde M es la masa molar media de las moléculas, a la sección de colisión σ y a la densidad numérica de A y B:

$$v \propto \sigma \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} \mathcal{N}_A \mathcal{N}_B \propto \sigma \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} [A][B]$$

Sin embargo, una colisión sólo será efectiva si la energía cinética excede un valor mínimo, la energía de activación de la reacción, E_a. Este requisito sugiere que la constante de velocidad debería ser proporcional al factor de Boltzmann que tiene la forma $e^{-E_a/RT}$. Por tanto, para la constante de velocidad de la Ec. 1 se puede anticipar que

$$k_2 \propto \sigma \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} e^{-E_a/RT}$$

Sin embargo, aunque cumplan el requisito energético, no todas las colisiones conducirán a reacción porque los reactivos deben chocar con una orientación determinada. Este "requisito estérico" sugiere que hay que introducir un factor adicional, P, de manera que

$$k_2 \propto P\sigma \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} e^{-E_a/RT} \tag{2}$$

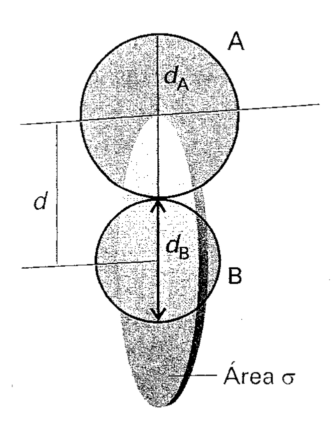
Como veremos posteriormente, esta expresión tiene la forma prevista por la teoría de colisiones, reflejando tres aspectos de una colisión efectiva:

$$k_2 \propto \text{requisito estérico} \times \text{velocidad de encuentro}$$
$$\times \text{requisito de mínima energía}$$

(a) Velocidades de colisión en gases

Hemos anticipado que la velocidad de reacción, y por tanto k_2, depende de la frecuencia de colisión de las moléculas. La **densidad de colisión**, Z_{AB}, es el número de colisiones (A, B) en una determinada zona de la muestra durante un intervalo de tiempo dividido por el volumen de la zona y la duración del intervalo. En la Sección 1.3b se calculó la frecuencia de colisión de una molécula sencilla de un gas; como se deduce en la *Justificación 27.1*, este resultado se puede adaptar al caso en estudio para deducir que

$$Z_{AB} = \sigma \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} N_A^2[A][B] \tag{3}$$



27.1 La sección de colisión para dos moléculas se puede imaginar como el área alrededor de la molécula objetivo (B) en la que debe entrar el centro de la molécula que se proyecta (A) para que la colisión sea efectiva. Si los diámetros de las dos moléculas son d_A y d_B, el radio del área objetivo es $d = \frac{1}{2}(d_A + d_B)$ y la sección de colisión es πd^2.

donde σ es la sección de colisión (Fig. 27.1):

$$\sigma = \pi d^2 \qquad d = \tfrac{1}{2}(d_A + d_B) \tag{4}$$

y μ es la masa reducida,

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \tag{5}$$

De forma similar, la densidad de colisión para moléculas iguales a una concentración molar [A] es

$$Z_{AA} = \sigma\left(\frac{4kT}{\pi m_A}\right)^{1/2} N_A^2[A]^2 \tag{6}$$

Las densidades de colisión pueden ser muy grandes. Por ejemplo, para el nitrógeno a temperatura y presión ambiente con $d = 280$ pm, $Z = 5 \times 10^{34}\ \text{m}^{-3}\ \text{s}^{-1}$.

Justificación 27.1

A partir de la Ec. 1.30 se deduce que la frecuencia de colisión, z, para una molécula A de masa m_A en un gas formado por otras moléculas A es

$$z = \sigma \bar{c}_{rel} \mathcal{N}_A \tag{7}$$

siendo $\mathcal{N}_A$ la densidad numérica de moléculas de A y $\bar{c}_{rel}$ su velocidad media relativa. Como se indicó en la Sección 1.3,

$$\bar{c}_{rel} = 2^{1/2}\bar{c} \qquad \bar{c} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} \tag{8}$$

Es conveniente introducir $\mu = \frac{1}{2}m$ (para moléculas iguales de masa m) y escribir

$$\bar{c}_{rel} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \tag{9}$$

Esta expresión también es aplicable a la velocidad media relativa de partículas distintas, interprentando μ como la masa reducida de la Ec. 5.

La densidad total de colisiones es la frecuencia de colisión multiplicada por la densidad numérica de moléculas de A:

$$Z_{AA} = \tfrac{1}{2} z\mathcal{N}_A = \tfrac{1}{2}\sigma\bar{c}_{rel}\mathcal{N}_A^2 \tag{10}$$

Se ha introducido el factor $\frac{1}{2}$ para no contar doble las colisiones (una molécula de A que choca con otra molécula de A es una colisión, sin tener en cuenta su identidad). Para las cólisiones entre A y B con densidades numéricas $\mathcal{N}_A$ y $\mathcal{N}_B$, la densidad de colisión es:

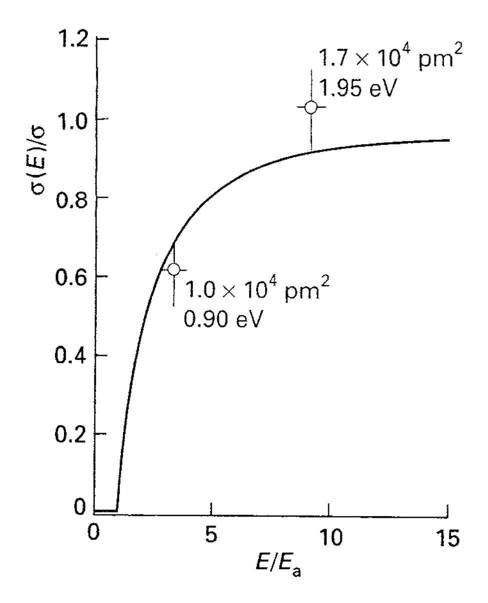
$$Z_{AB} = \sigma\bar{c}_{rel}\mathcal{N}_A\mathcal{N}_B \tag{11}$$

Nótese que se ha presecindido del factor $\frac{1}{2}$ porque ahora una colisión es un choque entre una molécula de A y otra de B.

La densidad numérica de una especie J es $\mathcal{N}_J = N_A[J]$, siendo [J] su concentración molar y N_A el número de Avogadro. De aquí se deducen las Ecs. 3 y 6.

(b) El requisito energético

De acuerdo con la teoría de colisiones, la velocidad de variación de la concentración molar de A es el producto de la densidad de colisión por la probabilidad de que una colisión tenga lugar con la suficiente energía. Esta última condición se puede incorporar expresando la



27.2 Variación de la sección reactiva con la energía, según la Ec. 15. Los puntos representan resultados experimentales de la reacción $H + D_2 \rightarrow HD + D$. [K. Tsukiyama, B. Katz y R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* 84, 1934 (1986).]

sección de colisión en función de la energía cinética de acercamiento de las dos especies colisionantes e igualando la sección transversal, $\sigma(\varepsilon)$ a cero cuando esta energía cinética sea inferior a un valor unmbral, ε_a. Posteriormente se identificará $N_A\varepsilon_a = E_a$, la energía de activación (molar) de la reacción. Así, para una colisión con una velocidad específica de aproximación relativa v_{rel} (aún no es un valor medio en esta etapa),

$$\frac{d[A]}{dt} = -\sigma(\varepsilon)v_{rel}N_A[A][B] \tag{12}$$

La energía cinética relativa, ε, y la velocidad relativa están relacionadas por $\varepsilon = \frac{1}{2}\mu v_{rel}^2$ de manera que $v_{rel} = (2\varepsilon/\mu)^{1/2}$. Dado que en la muestra existe un amplio intervalo de energías de aproximación, hay que promediar la expresión deducida a una distribución de Boltzmann de energías:

$$\frac{d[A]}{dt} = -\left\{\int_0^\infty \sigma(\varepsilon)v_{rel}f(\varepsilon)d\varepsilon\right\}N_A[A][B] \tag{13}$$

e idendificar la constante de velocidad como

$$k_2 = N_A\int_0^\infty \sigma(\varepsilon)v_{rel}f(\varepsilon)d\varepsilon \tag{14}$$

Supongamos ahora que la sección de colisión es cero por debajo de ε_a y que por encima de este valor varía según:

$$\sigma(\varepsilon) = \left(1 - \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon}\right)\sigma \tag{15}$$

Esta forma para la dependencia con la energía es consistente con medidas experimentales de la reacción entre H y D_2 obtenidas mediante haces moleculares, que se describirán más adelante (Fig. 27.2). Así, en la *Justificación 27.2* se muestra que

$$k_2 = N_A\sigma\bar{c}_{rel}e^{-E_a/RT} \tag{16}$$

Justificación 27.2

En la Sección 1.3a se introdujo la distribución de Maxwell-Boltzmann de velocidades moleculares que se puede expresar en función de la energía cinética y escribiendo $e = \frac{1}{2}mv^2$, de manera que $dv = d\varepsilon/(2m\varepsilon)^{1/2}$ y la Ec. 1.22 se transforma en

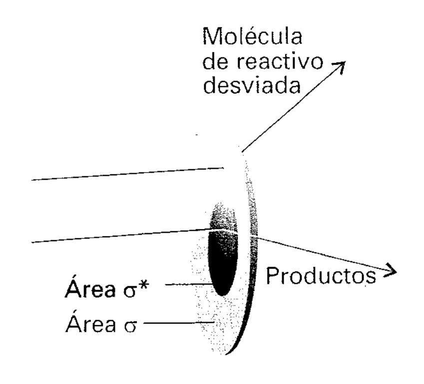
$$\begin{aligned} f(v)\,dv &= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\left(\frac{2\varepsilon}{m}\right)e^{-\varepsilon/kT}\frac{d\varepsilon}{(2m\varepsilon)^{1/2}} \\ &= 2\pi\left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2}\varepsilon^{1/2}e^{-\varepsilon/kT}\,d\varepsilon \\ &= f(\varepsilon)d\varepsilon \end{aligned} \tag{17}$$

La integral que hay que evaluar es:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \sigma(\varepsilon)v_{rel}f(\varepsilon)d\varepsilon &= 2\pi\left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty \sigma(\varepsilon)\left(\frac{2\varepsilon}{\mu}\right)^{1/2}\varepsilon^{1/2}e^{-\varepsilon/kT}\,d\varepsilon \\ &= \left(\frac{8}{\pi\mu kT}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{kT}\right)\int_0^\infty \varepsilon\sigma(\varepsilon)e^{-\varepsilon/kT}\,d\varepsilon \end{aligned}$$

Introduciendo la aproximación para $\sigma(\varepsilon)$ dada por la Ec. 15, se obtiene

$$\int_0^\infty \varepsilon\sigma(\varepsilon)e^{-\varepsilon/kT}\,d\varepsilon = \sigma\int_{\varepsilon_a}^\infty \varepsilon\left(1 - \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon}\right)e^{-\varepsilon/kT}\,d\varepsilon = (kT)^2\sigma e^{-\varepsilon_a/kT}$$



27.3 La sección de colisión es el área que resulta de la simple desviación de la molécula proyectil; la sección de reacción es la parte de esta área en la que tiene lugar el cambio químico.

Se ha utilizado el hecho que $\sigma = 0$ para $\varepsilon < \varepsilon_a$. Se deduce que

$$\int_0^{\infty} \sigma(\varepsilon) v_{rel} f(\varepsilon)\, d\varepsilon = \sigma \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} e^{-\varepsilon_a/kT}$$

como la Ec. 16 (con $\varepsilon_a/kT = E_a/RT$).

La Ec. 16 tiene la forma de Arrhenius $k_2 = Ae^{-E_a/RT}$ dado que la dependencia exponencial con la temperatura domina sobre la de la raíz cuadrada del factor preexponencial.[1] Por tanto, la energía de activación E_a se puede identificar con la energía cinética mínima en la dirección de aproximación necesaria para la reacción, mientras que el factor preexponencial es una medida de la velocidad a la que tienen lugar las colisiones en el gas.

(c) El requisito estérico

Uno de los procedimientos más simples para calcular k_2 es utilizar para σ valores calculados a partir de colisiones no reactivas (determinados, por ejemplo, por medidas de viscosidad) o a partir de tablas de radios moleculares. La Tabla 27.1 compara algunos valores del factor preexponencial calculados de esta manera con los obtenidos a partir de representaciones de Arrhenius (Sección 25.5a). Una de las reacciones muestra una buena concondancia entre los valores experimental y teórico, pero en las otras las discrepancias son mayores. En algunos casos, los valores experimentales son órdenes de magnitud inferiores a los calculados, lo que sugiere que la energía de colisión no es el único criterio para la reacción y que algún otro aspecto, tal como la orientación relativa de las especies que colisionan, debe ser importante. Además, una de las reacciones de la tabla tiene un factor preexponencial mayor que el teórico, lo que indicaría que ¡la reacción tiene lugar a una velocidad mayor que la de colisión!

Estas discrepancias entre experimento y teoría se contrarestan introduciendo el **factor estérico,** P, y expresando la **sección de colisión reactiva,** σ^*, como un múltiplo de la sección de colisión, $\sigma^* = P\sigma$ (Fig. 27.3). Así, la constante de velocidad se convierte en

$$k_2 = P\sigma \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} N_A e^{-E_a/RT} \qquad (18)$$

Esta expresión tiene la forma anticipada por la Ec. 2. Normalmente, se halla que el factor estérico es muchos órdenes de magnitud inferior a 1.

Tabla 27.1* Parámetros de Arrhenius de reacciones en fase gas

	$A/(\mathrm{L\ mol^{-1}\ s^{-1}})$		$E_a/(\mathrm{kJ\ mol^{-1}})$	P
	Experimental	Teórico		
$2NOCl \rightarrow 2NO + 2Cl$	9.4×10^9	5.9×10^{10}	102.0	0.16
$2ClO \rightarrow Cl_2 + O_2$	6.3×10^7	2.5×10^{10}	0.0	2.5×10^{-3}
$H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$	1.24×10^6	7.3×10^{11}	180.0	1.7×10^{-6}
$K + Br_2 \rightarrow KBr + Br$	1.0×10^{12}	2.1×10^{11}	0.0	4.8

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos* al final del volumen.

1 A partir de la definición general de energía de activación en la Ec. 25.25 y la Ec. 18:

$$RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = E_a + \tfrac{1}{2}RT$$

de manera que la energía de activación depende poco de la temperatura. Normalmente, $E_a \gg RT$ y el término $\tfrac{1}{2}RT$ se puede despreciar.

Ejemplo 27.1 Estimación de un factor estérico (1)

Estimar el factor estérico para la reacción $H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$ a 628 K, sabiendo que el factor preexponencial es de 1.24×10^6 L mol^{-1} s^{-1}.

Método Para calcular P es necesario calcular el factor preexponencial, A, utilizando la Ec. 16 y comparar el resultado con el valor experimental: la relación es P. En la Tabla 1.3 se recogen las secciones de colisión para choques no reactivos. La mejor manera para estimar la sección de colisión para moléculas esféricas distintas es calcular el diámetro de colisión para cada una (a partir de $\sigma = \pi d^2$), hacer la media de los diámetros y calcular la sección con el diámetro medio. Sin embargo, dado que ninguna especie es simétrica, un procedimiento más simple pero más aproximado es promediar las dos secciones de colisión.

Respuesta La masa reducida de las especies que chocan es:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = 3.15 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

ya que $m_1 = 2.016$ u para el H_2 y $m_2 = 28.05$ u para el C_2H_4 (la unidad de masa atómica, 1 u, está definida en la guarda anterior). Así,

$$\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} = 2.65 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$$

A partir de la Tabla 1.3, $\sigma(H_2) = 0.27$ nm^2 y $\sigma(C_2H_4) = 0.64$ nm^2, de manera que la sección de colisión media es $\sigma = 0.46$ nm^2. Por tanto,

$$A = \sigma\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} N_A = 7.33 \times 10^{11} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Experimentalmente, $A = 1.24 \times 10^6$ L mol^{-1} s^{-1}, de lo que se deduce que $P = 1.7 \times 10^{-6}$.

Comentario Este valor tan pequeño de P es una de las razones por las que esta reacción necesita un catalizador para proceder a una velocidad razonable. En general, cuanto más complejas son las moléculas, menor es el valor de P.

Autoevaluación 27.1 Para la reacción $NO + Cl_2 \rightarrow NOCl + Cl$ se ha obtenido un valor de $A = 4.0 \times 10^9$ L mol^{-1} s^{-1} a 298 K. Utilizar $\sigma(NO) = 0.42$ nm^2 y $\sigma(Cl_2) = 0.93$ nm^2 para estimar el factor P de la reacción.

[0.018]

Un ejemplo de reacción de la que es posible estimar el factor estérico es $K + Br_2 \rightarrow KBr + Br$, cuyo valor experimental de P es de 4.8. En esta reacción, la distancia de aproximación a la que tiene lugar la reacción parece ser considerablemente mayor que la distancia necesaria para la desviación del recorrido de las moléculas que se acercan en una colisión no reactiva. Se ha propuesto que la reacción procede a través de un **mecanismo de arpón**, nombre que surge de un modelo de la reacción en el que se considera que cuando el átomo de K se acerca a la molécula de Br_2 y están suficientemente cerca, un electrón (el arpón) pasa del K al Br_2. En lugar de dos partículas neutras, ahora hay dos iones y, por tanto, una atracción culómbica: es el cable del arpón. Bajo su influencia los iones se mueven conjuntamente (el cable se enrolla), la reacción tiene lugar y se forman KBr y Br. El arpón amplía la sección para un encuentro reactivo y es por ello que se subestima notablemente la velocidad de reacción si se considera como sección de colisión la correspondiente al simple contacto físico entre K y Br_2.

Ejemplo 27.2 Estimación de un factor estérico (2)

Estimar el valor de P para el mecanismo de arpón calculando la distancia a la que es energéticamente favorable que el electrón salte del K al Br_2.

Método Para empezar hay que identificar todas las contribuciones a la energía de interacción entre las especies que colisionan. Existen tres contribuciones a la energía del proceso $K + Br_2 \rightarrow K^+ + Br_2^-$: la energía de ionización del potasio, I, la afinidad electrónica del Br_2, E_{ae}, y la energía de interacción culómbica entre los iones formados; cuando están separados una distancia R, esta energía es $-e^2/4\pi\varepsilon_0 R$. El electrón salta cuando la suma de estas tres contribuciones cambia de positiva a negativa (es decir, cuando la suma es cero).

Respuesta El cambio neto de energía cuando tiene lugar la transferencia a una distancia R es:

$$E = I - E_{ae} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}$$

La energía de ionización I es mayor que E_{ae}, de manera que E se convierte en negativa sólo cuando R ha disminuido por debajo de un valor crítico R^* dado por:

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R^*} = I - E_{ae}$$

Cuando las partículas se hallan a esta distancia se dispara el arpón desde el K al Br_2, de manera que se puede identificar la sección reactiva como $\sigma^* = \pi R^{*2}$. Este valor de σ^* implica que el factor estérico es:

$$P = \frac{\sigma^*}{\sigma} = \frac{R^{*2}}{d^2} = \left\{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 d(I - E_{ae})}\right\}^2$$

donde $d = R(K) + R(Br_2)$. Con $I = 420$ kJ mol^{-1} (correspondiente a 7.0×10^{-19} J), $E_{ae} \approx 250$ kJ mol^{-1} (correspondiente a 4.2×10^{-19} J) y $d = 400$ pm, se obtiene un valor $P = 4.2$, en buena concordancia con el valor experimental (4.8).

Autoevaluación 27.2 Estimar el valor de P para la reacción arpón entre Na y Cl_2 para la que $d \approx 350$ pm; considerar $E_{ae} \approx 230$ kJ mol^{-1}.

[2.2]

El Ejemplo 27.2 ilustra dos aspectos que hacen referencia al factor estérico. El primero es que el factor estérico no es totalmente inútil, porque en algunos casos se puede evaluar numéricamente. El segundo, más pesimista, es que la mayoría de las reacciones son más complejas que $K + Br_2$ y no cabe esperar que P se pueda obtener tan fácilmente. Se necesita una teoría más potente que permita calcular, y no simplemente adivinar, su valor. En la Sección 27.4 y siguientes se establecerá esta teoría.

27.2 Reacciones controladas por difusión

Los encuentros entre reactivos en disolución tienen lugar de una forma muy distinta a la fase gas, ya que las moléculas de reactivo tienen que abrirse camino a través del disolvente y su frecuencia de encuentro es considerablemente menor que en fase gas. Sin embargo, las partículas también se alejan muy lentamente de manera que, cuando dos moléculas de reactivo se han encontrado, permanecen juntas mucho más tiempo que en fase gas. Este contacto prolongado debido al impedimento que provocan las moléculas de disolvente se denomina **efecto jaula.** El par así formado puede acumular suficiente energía para reaccionar aunque no la tuviera cuando se produjo el primer encuentro. La energía de activación

de una reacción en disolución es mucho más compleja que en fase gas porque el par de moléculas está rodeado por disolvente y hay que considerar la energía del conjunto total formado por los reactivos y moléculas de disolvente.

(a) Clases de reacciones

El proceso total se puede dividir en etapas más simples estableciendo un esquema cinético sencillo. Supongamos que la velocidad de formación del par AB cuando se ha producido un encuentro es de primer orden respecto a cada reactivo A y B:

$$A + B \longrightarrow AB \qquad v = k_d[A][B] \tag{19}$$

Como veremos posteriormente, k_d (donde d significa difusión) está determinada por las características de difusión de A y B. El par se puede romper sin reaccionar o puede evolucionar para formar productos P. Suponiendo que ambos procesos son de pseudo-primer orden (quizás con intervención del disolvente), se puede escribir:

$$AB \longrightarrow A + B \qquad v = k_d'[AB] \tag{20}$$

y

$$AB \longrightarrow P \qquad v = k_a[AB] \tag{21}$$

La concentración de AB se puede calcular a partir de la ecuación para la velocidad neta de cambio de la concentración de AB:

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_d[A][B] - k_d'[AB] - k_a[AB] \approx 0 \tag{22}$$

cuya solución es:

$$[AB] \approx \frac{k_d[A][B]}{k_a + k_d'} \tag{23}$$

Por tanto, la velocidad de formación de productos es:

$$\frac{d[P]}{dt} \approx k_a[AB] = k_2[A][B] \qquad k_2 = \frac{k_a k_d}{k_a + k_d'} \tag{24}$$

Se pueden distinguir dos límites. Si la velocidad de separación de un par no reactivo es mucho más lenta que la velocidad a la que forman productos, entonces $k_d' \ll k_a$ y la constante de velocidad efectiva es

$$k_2 \approx \frac{k_a k_d}{k_a} = k_d \tag{25}$$

En este **límite de control por difusión**, la velocidad de reacción está determinada por la velocidad a la que las moléculas de reactivo difunden a través del disolvente. Un indicador de que una reacción está controlada por difusión es que su constante de velocidad es del orden de 10^9 L mol^{-1} s^{-1} o mayor. Dado que la recombinación de radicales implica energías de activación muy bajas, las reacciones de recombinación de radicales y átomos son a menudo controladas por difusión.

Una **reacción controlada por activación** surge cuando la reacción de AB entraña una energía de activación importante. Entonces $k_a \ll k_d'$ y

$$k_2 \approx \frac{k_a k_d}{k_d'} = k_a K \tag{26}$$

siendo K la constante de equilibrio para $A + B \rightleftharpoons AB$. En este límite la velocidad de reacción depende de la acumulación de energía en el par formado en el encuentro, como resultado de su interacción con el disolvente que le rodea. La Tabla 27.2 proporciona algunos datos experimentales.

Tabla 27.2* Parámetros de Arrhenius de reacciones en disolución

	Disolvente	$A/(\mathrm{L\ mol^{-1}\ s^{-1}})$	$E_a/(\mathrm{kJ\ mol^{-1}})$
$(CH_3)_3CCl$ solvólisis	Agua	7.1×10^{16}	100
	Etanol	3.0×10^{13}	112
	Cloroformo	1.4×10^{4}	45
$CH_3CH_2Br + OH^-$	Etanol	4.3×10^{11}	89.5

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos.*

(b) Difusión y reacción

La velocidad de una reacción controlada por difusión se calcula considerando la velocidad a la que los reactivos difunden conjuntamente. Como se verá en la *Justificación 27.3*, la constante de velocidad para una reacción en la que las dos moléculas de reactivo reaccionan si se hallan a una distancia de separación R^* es

$$k_d = 4\pi R^* D N_A \tag{27}$$

donde D es la suma de los coeficientes de difusión de los dos reactivos en disolución.

Justificación 27.3

De acuerdo con la reacción de difusión ($D_B\nabla^2[B] = \partial[B]/\partial t$, Sección 24.11) la concentración de B cuando el sistema ha alcanzado el estado estacionario ($\partial[B]/\partial t = 0$) satisface $\nabla^2[B]_r = 0$, donde el subíndice r indica una cantidad que varía con la distancia r. Para un sistema con simetría esférica, se puede reemplazar ∇^2 por las derivadas radiales (ver Tabla 11.1), de manera que la ecuación que satisface $[B]_r$ es:

$$\frac{d^2[B]_r}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d[B]_r}{dr} = 0 \tag{28}$$

La solución general de esta ecuación es:

$$[B]_r = a + \frac{b}{r} \tag{29}$$

Para hallar los valores de las dos constantes son necesarias dos condiciones de contorno. Una condición es que $[B]_r$ tiene el valor correspondiente a [B] cuando $r \to \infty$ y la segunda es que la concentración de B es nula cuando $r = R^*$, la distancia a la que tiene lugar la reacción. Se deduce que $a = [B]$ y $b = -R^*[B]$ y por tanto (para $r \geq R^*$)

$$[B]_r = \left(1 - \frac{R^*}{r}\right)[B] \tag{30}$$

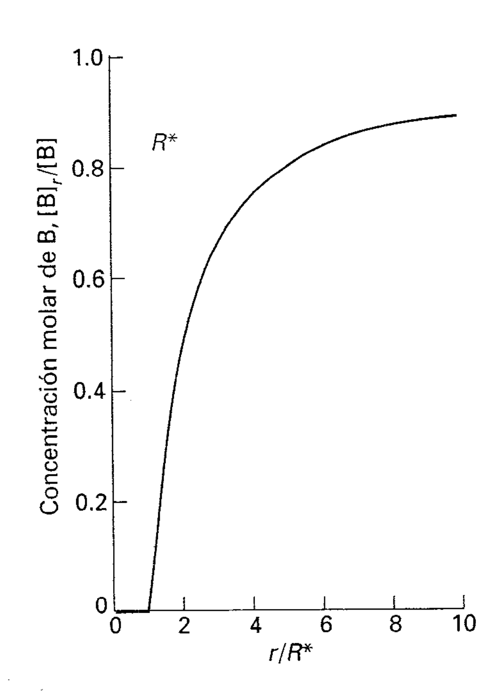
La Fig. 27.4 ilustra la variación de la concentración expresada por esta ecuación.

La velocidad de reacción es el flujo (molar), J, del reactivo B hacia A multiplicado por el área de una superficie esférica de radio R^*:

$$\text{velocidad de reacción} = 4\pi R^{*2} J \tag{31}$$

A partir de la primera ley de Fick (Ec. 24.8) el flujo hacia A es proporcional al gradiente de concentración, de manera que a un radio R^*:

$$J = D_B\left(\frac{d[B]_r}{dr}\right)_{r=R^*} = \frac{D_B[B]}{R^*}$$



27.4 Perfil de concentración para una reacción en disolución en la que una molécula B difunde hacia otra molécula de reactivo y reacciona si alcanza R^*.

(Se ha introducido un cambio de signo porque interesa el flujo hacia valores decrecientes de r.) Sustituyendo esta condición en la ecuación anterior, se obtiene

$$\text{velocidad de reacción} = 4\pi R^* D_B[\text{B}] \qquad (32)$$

La velocidad de la reacción controlada por difusión es igual al flujo medio de moléculas de B hacia todas las moléculas de A de la muestra. Si la concentración de A es [A], el número de moléculas de A en la muestra de volumen V es $N_A[\text{A}]V$ y, por tanto, el flujo total de todas las moléculas B hacia todas las A es $4\pi R^* D_B N_A[\text{A}][\text{B}]V$. Dado que no es razonable el suponer que todas las moléculas de A están quietas, se reemplaza D_B por la suma de los coeficientes de difusión de las dos especies, $D = D_A + D_B$. Así, la velocidad de cambio de la concentración de AB es:

$$\frac{d[\text{AB}]}{dt} = 4\pi R^* D N_A[\text{A}][\text{B}] \qquad (33)$$

Por tanto, la constante de velocidad de una reacción controlada por difusión viene dada por la Ec. 27.

Se puede seguir elaborando la Ec. 27 si se incorpora la ecuación de Stokes-Einstein (Ec. 24.73), que relaciona el coeficiente de difusión con el radio hidrodinámico R_A y R_B de cada molécula en un medio de viscosidad η:

$$D_A = \frac{kT}{6\pi\eta R_A} \qquad D_B = \frac{kT}{6\pi\eta R_B} \qquad (34)$$

Dado que estas relaciones son aproximadas, se introduce poco error adicional si se considera $R_A = R_B = \frac{1}{2}R^*$, lo que conduce a

$$k_d = \frac{8RT}{3\eta} \qquad (35)$$

(La R en esta ecuación es la constante de los gases.) Los radios se han simplificado porque, aunque los coeficientes de difusión son pequeños cuando los radios son grandes, el radio de colisión reactivo es más grande y las partículas necesitan recorrer menor distancia para encontrarse. En esta aproximación, la velocidad es independiente de la identidad de los reactivos y sólo depende de la temperatura y viscosidad del disolvente.

Ilustración

La constante de velocidad para la recombinación de átomos de I en hexano a 298 K, cuando la viscosidad del disolvente es de 0.326 cP (con 1 P = 10^{-1} kg m^{-1} s^{-1}) es

$$k_d = \frac{8 \times (8.3145\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}) \times (298\ \text{K})}{3 \times (3.26 \times 10^{-4}\ \text{kg m}^{-1}\ \text{s}^{-1})} = 2.0 \times 10^7\ \text{m}^3\ \text{mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

Dado que 1 m^3 = 10^3 L, este resultado corresponde a 2.0×10^{10} L mol^{-1} s^{-1}. El valor experimental es 1.3×10^{10} L mol^{-1} s^{-1}, de manera que el resultado es muy bueno, teniendo en cuenta las aproximaciones realizadas.

27.3 Ecuación de balance de materia

La difusión de los reactivos juega un papel importante en muchos procesos químicos como la difusión del O_2 en los corpúsculos de la sangre o la difusión de un gas hacia un catalizador. Para hacernos una idea del tipo de cálculos que conllevan estos procesos, podemos considerar la ecuación de difusión generalizada (Sección 24.11) para tener en cuenta la posibilidad de que las moléculas que se mueven por difusión o convección están también reaccionando.

(a) Formulación de la ecuación

Consideremos un pequeño elemento de volumen de un reactor químico (o de una célula biológica). La velocidad neta a la que las moléculas J entran en esta zona por difusión y convección viene dada por la Ec. 24.78:

$$\frac{\partial[\mathrm{J}]}{\partial t} = D\frac{\partial^2[\mathrm{J}]}{\partial x^2} - v\frac{\partial[\mathrm{J}]}{\partial x} \qquad (36)$$

La velocidad neta de cambio de la concentración molar debida a la reacción química es:

$$\frac{\partial[\mathrm{J}]}{\partial t} = -k[\mathrm{J}] \qquad (37)$$

suponiendo que J desaparece por una reacción de pseudo-primer orden. Así, la velocidad total de variación de la concentración de J es:

$$\frac{\partial[\mathrm{J}]}{\partial t} = D\frac{\partial^2[\mathrm{J}]}{\partial x^2} - v\frac{\partial[\mathrm{J}]}{\partial x} - k[\mathrm{J}] \qquad (38)$$

La Ec. 38 recibe el nombre de **ecuación de balance de materia**. Si la constante de velocidad es grande, [J] disminuirá rápidamente, pero si el coeficiente de difusión es elevado, esta disminución se puede contrarrestar ya que J difunde rápidamente hacia la zona. El término de convección, que puede reflejar el efecto de la agitación, puede transportar materia dentro o fuera de la zona dependiendo del signo de v.

(b) Soluciones de la ecuación

La ecuación de balance de materia es una ecuación diferencial parcial de segundo orden y, en general, no resulta nada fácil resolverla. Para tener una idea de cómo se resuelve, consideremos el caso particular en el que no hay movimiento de convección (un reactor no agitado):

$$\frac{\partial[\mathrm{J}]}{\partial t} = D\frac{\partial^2[\mathrm{J}]}{\partial x^2} - k[\mathrm{J}] \qquad (39)$$

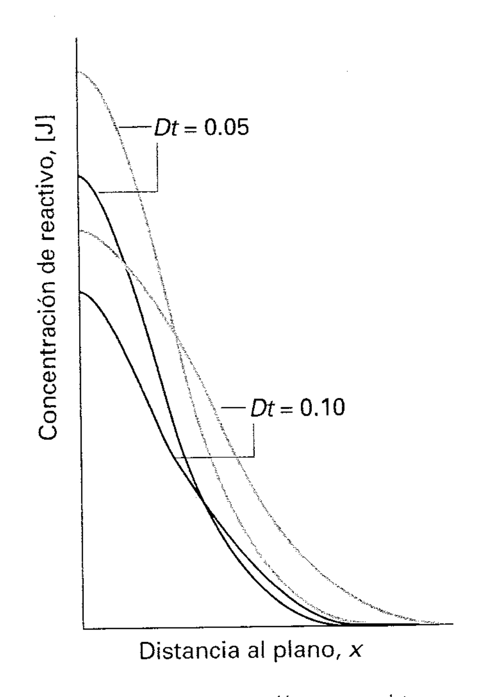
Si la solución de esta ecuación en ausencia de reacción (esto es, $k = 0$) es [J], la solución con reacción ($k > 0$) será:

$$[\mathrm{J}]^* = k\int_0^t [\mathrm{J}]\mathrm{e}^{-kt}\,\mathrm{d}t + [\mathrm{J}]\mathrm{e}^{-kt} \qquad (40)$$

Se había visto ya una solución de la ecuación de difusión en ausencia de reacción: la Ec. 24.79 es la solución para un sistema en el que la capa inicial de n_0N_A moléculas difunde a través de un plano de área A:

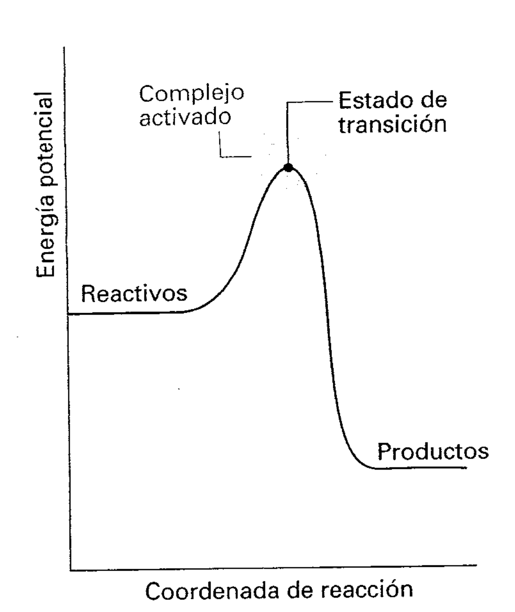
$$[\mathrm{J}] = \frac{n_0\mathrm{e}^{-x^2/4Dt}}{A(\pi Dt)^{1/2}} \qquad (41)$$

Si se sustituye esta expresión en la Ec. 40 y se integra, se obtiene la concentración de J que va difundiendo desde su posición inicial y va reaccionando (Fig. 27.5).



27.5 Perfiles de concentración para un sistema con difusión y reacción (por ejemplo, una columna de disolución) en el que un reactivo está inicialmente situado en $x = 0$. En ausencia de reacción (líneas grises) los perfiles de reacción son los mismos que en la Figura 24.24. (Se han considerado valores arbitrarios de D y k.)

Incluso este ejemplo relativamente sencillo ha conducido a una ecuación difícil de resolver, ilustrando que solamente en algunos casos la ecuación de balance de materia se puede resolver analíticamente. Los trabajos más recientes sobre diseño de reactores y estudios cinéticos en células utilizan métodos numéricos para resolver la ecuación que permiten obtener soluciones para entornos reales de una forma razonablemente sencilla. Algunas de las aplicaciones interesantes incluyen la exploración de la periodicidad espacial de las reacciones autocatalíticas mencionada en la Sección 26.8.



27.6 Un perfil de concentración. El eje horizontal es la coordenada de reacción y el vertical la energía potencial. El complejo activado es la región cercana al máximo de potencial mientras que el estado de transición corresponde estrictamente al máximo.

Teoría del complejo activado

Consideraremos ahora un cálculo más detallado de las constantes de velocidad utilizando los conceptos de termodinámica estadística desarrollados en el Capítulo 20. Esta aproximación, denominada **teoría del complejo activado** (ACT), tiene la ventaja de que en ella aparece de forma automática una magnitud correspondiente al factor estérico, de manera que no es necesario introducir P a posteriori. La teoría del complejo activado es un intento de identificar los factores principales que determinan la magnitud de una constante de velocidad a través de una modelización de los procesos que tienen lugar durante la reacción.

27.4 Coordenada de reacción y estado de transición

La Figura 27.6 muestra las características esenciales de la variación de la energía potencial de los reactivos A y B en el curso de una reacción bimolecular elemental. Inicialmente, sólo están presentes los reactivos A y B. Al ir avanzando la reacción, A y B entran en contacto, se distorsionan y empiezan a intercambiar o desprender átomos. La energía potencial aumenta hasta un máximo y la agrupación de átomos correspondiente a esta región cercana al máximo es lo que se denomina **complejo activado**. Después del máximo, los átomos se van reordenando y la energía potencial disminuye hasta alcanzar el valor característico de los productos. El punto culminante de la reacción corresponde al máximo de energía potencial. En este punto las dos moléculas de reactivos han alcanzado tal grado de proximidad y distorsión que una ligera distorsión adicional las conduce a la formación de productos. Esta configuración crucial se denomina **estado de transición** de la reacción. Aunque algunas moléculas que alcanzan el estado de transición pueden volver a ser reactivos, si "atraviesan" esta configuración es inevitable la formación de productos.[2]

27.5 Ecuación de Eyring

La teoría del complejo activado describe la reacción entre A y B como si tuviera lugar a través de la formación de un complejo activado, $C^{\ddagger}$, que genera productos, P, según una reacción unimolecular de constante $k^{\ddagger}$:

$$C^{\ddagger} \longrightarrow P \qquad v = k^{\ddagger}[C^{\ddagger}] \tag{42}$$

Es probable que la concentración de complejo activado sea proporcional a las concentraciones de reactivos, de manera que, como se verá explicitamente más adelante,[3]

$$[C^{\ddagger}] = K^{\ddagger}[A][B] \tag{43}$$

donde $K^{\ddagger}$ es una contante de proporcionalidad (con dimensiones de 1/concentración). Se deduce que

$$v = k_2[A][B] \qquad k_2 = k^{\ddagger}K^{\ddagger} \tag{44}$$

El problema consiste ahora en calcular la constante de velocidad unimolecular $k^{\ddagger}$ y la constante de proporcionalidad $K^{\ddagger}$.

(a) *Velocidad de desaparición del complejo activado*

Un complejo activado puede formar productos si pasa a través del estado de transición. Si este movimiento vibracional a través de la coordenada de reacción tiene lugar a una fre-

2 A menudo, complejo activado y estado de transición se consideran sinónimos; sin embargo, aquí se mantendrá la distinción. La teoría del complejo activado también es ampliamente conocida como la **teoría del estado de transición**.

3 Inevitablemente en este capítulo se utilizan varios significados para la letra K; la Tabla 27.3 al final del capítulo resume estos distintos significados.

cuencia ν, entonces la frecuencia con la que el agregado de átomos que forman el complejo activado se aproxima al estado de transición es también ν. Sin embargo, es posible que no todas las oscilaciones a lo largo de la coordenada de reacción lleven al complejo al estado de transición. Por ejemplo, el efecto centrifugo de las rotaciones puede ser también una contribución importante a la rotura del complejo y en algunos casos el complejo puede rotar demasiado lentamente o rotar con respecto a un eje no adecuado. Por tanto, se supone que la velocidad de paso del complejo activado a través del estado de transición es proporcional a la frecuencia vibracional a lo largo de la coordenada de reacción, que se expresa como

$$k^{\ddagger} = \kappa \nu \tag{45}$$

donde κ es el **coeficiente de transmisión**, que se considera próximo a 1 si no se dispone de otra información.

(b) La concentración del complejo activado

El procedimiento más simple para estimar la concentración del complejo activado es suponer que existe un preequilibrio entre los reactivos y el complejo,[4] de manera que

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{C}^{\ddagger} \qquad K = \frac{(p_{\mathrm{C}^{\ddagger}}/p^{\ominus})}{(p_{\mathrm{A}}/p^{\ominus})(p_{\mathrm{B}}/p^{\ominus})} = \frac{p_{\mathrm{C}^{\ddagger}}p^{\ominus}}{p_{\mathrm{A}}p_{\mathrm{B}}}$$

Las presiones parciales, p_{J}, se pueden expresar en función de las concentraciones molares utilizando $p_{\mathrm{J}} = RT[\mathrm{J}]$, que conduce a

$$[\mathrm{C}^{\ddagger}] = K\frac{RT}{p^{\ominus}}[\mathrm{A}][\mathrm{B}] \tag{46}$$

de lo que se obtiene

$$K^{\ddagger} = K\frac{RT}{p^{\ominus}} \tag{47}$$

de manera que ahora sólo es necesario calcular la constante de equilibrio K.

En la Sección 20.7 se vio cómo calcular constantes de equilibrio a partir de datos estructurales. Se puede utilizar directamente la Ecuación 20.56 que conduce a

$$K = \frac{N_{\mathrm{A}}q^{\ominus}_{\mathrm{C}^{\ddagger}}}{q^{\ominus}_{\mathrm{A}}q^{\ominus}_{\mathrm{B}}}\,\mathrm{e}^{-\Delta E_0/RT} \tag{48}$$

donde

$$\Delta E_0 = E_0(\mathrm{C}^{\ddagger}) - E_0(\mathrm{A}) - E_0(\mathrm{B}) \tag{49}$$

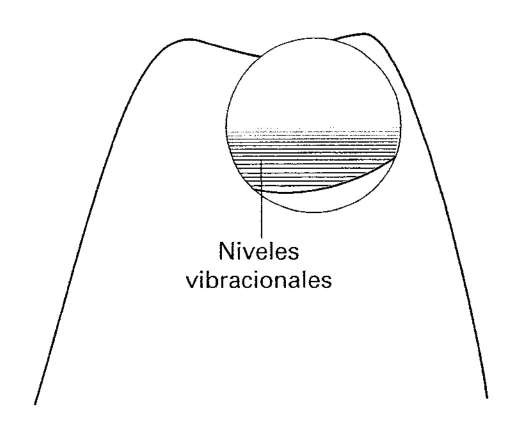
y las $q^{\ominus}_{\mathrm{J}}$ son las funciones de partición molares estándar, definidas en la Sección 20.2. Obsérvese que las unidades de N_{A} y de q_{J} son de mol^{-1}, de manera que K es adimensional, como corresponde a una constante de equilibrio.

La etapa final de esta parte del cálculo se centra en la función de partición del complejo activado. Se ha supuesto ya que una vibración del complejo activado $\mathrm{C}^{\ddagger}$ lo conduce al estado de transición. La función de partición para esta vibración es

$$q = \frac{1}{1 - \mathrm{e}^{-h\nu/kT}} \tag{50}$$

siendo ν su frecuencia (la misma frecuencia que determina $k^{\ddagger}$), que es mucho más baja que la de una vibración ordinaria porque corresponde a la rotura del complejo (Fig. 27.7) y la

4 En otras ediciones de este texto se utilizó un argumento distinto: dado que no se conoce prácticamente nada acerca de la población de niveles del complejo activado, la aproximación más razonable consiste en suponer que las poblaciones dependen de la energía y no de la identidad de los niveles (de si pertenecen a A, B o a $\mathrm{C}^{\ddagger}$). Esta aproximación, que implica un menor número de supuestos, conduce al mismo resultado que la presente, pero tiene la ventaja de que no precisa de una suposición de equilibrio entre los reactivos y su complejo activado. Su desventaja es que es menos directa. Para más detalles, debe consultarse la segunda edición.



27.7 En una descripción muy elemental del complejo activado cerca del estado de transición, existe un pozo ancho y poco profundo en la superficie de energía potencial a lo largo de la coordenada de reacción. El complejo vibra armónicamente y de una forma prácticamente clásica. No obstante, ver nota 5 al pie de esta página.

constante de fuerza es muy baja.[5] Por tanto, dado que $h\nu/kT \ll 1$, se puede hacer un desarrollo de la exponencial y la función de partición se reduce a

$$q = \frac{1}{1-(1-\frac{h\nu}{kT}+\cdots)} \approx \frac{kT}{h\nu} \tag{51}$$

De manera que se puede considerar

$$q_{C^\ddagger} \approx \frac{kT}{h\nu}\bar{q}_{C^\ddagger} \tag{52}$$

donde $\bar{q}$ representa la función de partición para todos los otros modos del complejo. La constante $K^\ddagger$ es por tanto

$$K^\ddagger = \frac{kT}{h\nu}\bar{K} \qquad \bar{K} = \left(\frac{RT}{p}\right)\left(\frac{N_A\bar{q}^\ominus_{C^\ddagger}}{q^\ominus_A q^\ominus_B}\right)e^{-\Delta E_0/RT} \tag{53}$$

siendo $(p^\ominus/RT)\bar{K}$ una especie de constante de equilibrio en la que se ha descartado un modo vibracional de $C^\ddagger$.

(c) La constante de velocidad

Combinando los diferentes términos calculados se obtiene

$$k_2 = k^\ddagger K^\ddagger = \kappa\nu\frac{kT}{h\nu}\bar{K} \tag{54}$$

En este momento se simplifica la frecuencia desconocida ν y se obtiene la **ecuación de Eyring**:

$$k_2 = \kappa\frac{kT}{h}\bar{K} \tag{55}$$

El factor $\bar{K}$ se puede calcular a partir de las funciones de partición de A, B y $C^\ddagger$ según la Ec. 53, que permite obtener una expresión para la constante de velocidad de una reacción bimolecular en función de parámetros moleculares de los reactivos, del complejo activado y de κ.

Normalmente, las funciones de partición de los reactivos se pueden obtener de una forma bastante sencilla utilizando información espectroscópica acerca de sus niveles energéticos o bien a partir de las expresiones aproximadas recogidas en la Tabla 20.2. Sin embargo, la dificultad de la ecuación de Eyring reside en el cálculo de la función de partición del complejo activado, ya que normalmente $C^\ddagger$ no se puede investigar espectroscópicamente y hay que hacer suposiciones acerca de su forma, tamaño y estructura. Este problema se ilustra para dos casos sencillos.

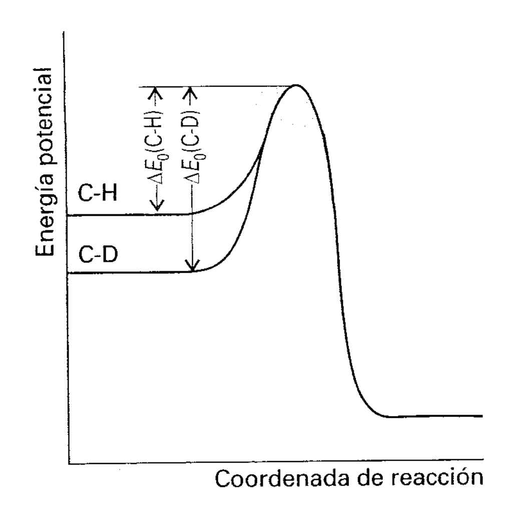
(d) Colisión de partículas sin estructura

Como primer ejemplo, consideremos el caso de dos partículas sin estructura, A y B, que colisionan para dar un complejo activado similar a una molécula diatómica. Dado que los reactivos J = A, B son "átomos" sin estructura, la única contribución a sus funciones de partición es la traslacional:

$$q^\ominus_J = \frac{V^\ominus_m}{\Lambda^3_J} \qquad \Lambda_J = \frac{h}{(2\pi m_J kT)^{1/2}} \qquad V^\ominus_m = \frac{RT}{p^\ominus} \tag{56}$$

El complejo activado es un agregado diatómico de masa $m_C = m_A + m_B$ y de momento de inercia I. Tiene un modo de vibración, pero este modo corresponde a la vibración a lo largo

5 Aquí existe un problema real. La Figura 27.7 es probablemente una gran simplificación, dado que en muchos casos no existe bajada en el máximo de la barrera y la curvatura de la energía potencial y, por tanto la constante de fuerza, es negativa. Formalmente, en este caso la frecuencia vibracional es imaginaria. Aquí se ignora este problema pero se pueden consultar las *Lecturas adicionales*.



27.8 Cambios en el perfil de reacción cuando se deutera un enlace que se rompe. El único cambio significativo corresponde a la energía en el punto cero de los reactivos, que es menor para C–D que para C–H. En consecuencia, la energía de activación es mayor para C–D que para C–H.

de la coordenada de reacción y por tanto no aparece en $\bar{q}_{C^\ddagger}$. La función de partición molar estándar del complejo activado será

$$\bar{q}_{C^\ddagger} = \left(\frac{2IkT}{\hbar^2}\right)\frac{V_m^\ominus}{\Lambda_{C^\ddagger}^3} \tag{57}$$

El momento de inercia de una molécula diatómica con una distancia de enlace r es μr^2, siendo $\mu = m_A m_B/(m_A + m_B)$ la masa efectiva. Por tanto, la expresión para la constante de velocidad es

$$\begin{aligned} k_2 &= \kappa\frac{kT}{h}\frac{RT}{p^\ominus}\left(\frac{N_A\Lambda_A^3\Lambda_B^3}{\Lambda_{C^\ddagger}^3 V_m^\ominus}\right)\left(\frac{2IkT}{\hbar^2}\right)e^{-\Delta E_0/RT} \\ &= \kappa\frac{kT}{h}N_A\left(\frac{\Lambda_A\Lambda_B}{\Lambda_{C^\ddagger}}\right)^3\left(\frac{2IkT}{\hbar^2}\right)e^{-\Delta E_0/RT} \\ &= \kappa N_A\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2}\pi r^2 e^{-\Delta E_0/RT} \end{aligned} \tag{58}$$

Finalmente, identificando la sección de colisión reactiva σ^* como $\kappa\pi r^2$, se obtiene la misma expresión proporcionada por la simple teoría de colisiones (Ec. 16).

(e) *El efecto isotópico cinético*

Como segundo ejemplo, consideraremos el efecto de la deuteración en una reacción en la que la etapa determinante de la velocidad es la escisión del enlace C–H. La observación experimental que se trata de explicar es el **efecto isotópico cinético**, entendiendo como tal la disminución de la velocidad de reacción por la deuteración. Esta diferencia reside en el hecho de que la escisión del enlace C–H tiene una energía de activación inferior que la de la rotura del C–D, debido a la mayor energía vibracional del primero en el punto cero.

La coordenada de reacción corresponde al alargamiento del enlace C–H; la Figura 27.8 muestra el perfil de energía potencial. En la deuteración, el cambio dominante es la reducción de la energía en el punto cero del enlace, porque el átomo de deuterio es más pesado. Sin embargo, el perfil de reacción global no disminuye porque la vibración relevante en el complejo activado tiene una constante de fuerza muy baja, y por tanto la energía en el punto cero es pequeña, tanto en la forma protonada del complejo como en la deuterada.

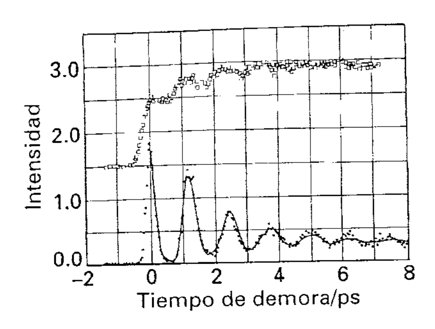
Supongamos que la deuteración sólo afecta a la coordenada de reacción, por lo que las funciones de partición para los modos internos restantes permanecen inalteradas. Las funciones de partición de traslación cambian por efecto de la deuteración, pero normalmente la masa del resto de la molécula es tan grande que el cambio resulta insignificante. El valor de ΔE_0 cambia debido a la variación de la energía en el punto cero:

$$\begin{aligned} \Delta E_0(\text{C—D}) - \Delta E_0(\text{C—H}) &= N_A\{\tfrac{1}{2}\hbar\omega(\text{C—H}) - \tfrac{1}{2}\hbar\omega(\text{C—D})\} \\ &= \tfrac{1}{2}N_A\hbar k_f^{1/2}\left(\frac{1}{\mu_{CH}^{1/2}} - \frac{1}{\mu_{CD}^{1/2}}\right) \end{aligned} \tag{59}$$

donde k_f es la constante de fuerza del enlace y μ la masa efectiva relevante (Sección 16.9). Dado que se ha supuesto que todas las funciones de partición son iguales, las constantes de velocidad para las dos especies deben cumplir la relación

$$\frac{k(\text{C—D})}{k(\text{C—H})} = e^{-\lambda} \qquad \lambda = \frac{\hbar k_f^{1/2}}{2kT}\left(\frac{1}{\mu_{CH}^{1/2}} - \frac{1}{\mu_{CD}^{1/2}}\right) \tag{60}$$

Obsérvese que $\lambda > 0$ ya que $\mu_{CD} > \mu_{CH}$. Según esta expresión, a temperatura ambiente y a igualdad de otras condiciones, la rotura del enlace C–H debe ser unas siete veces más rápida que la rotura del C–D.



27.9 Resultados de espectroscopia de femtosegundo para la reacción en la que el NaI se separa en Na y I. Los círculos corresponden a la absorción del complejo y los círculos vacíos a la del Na libre. [A.H. Zewail, *Science*, 242, 1645 (1988).]

(f) La observación experimental del complejo activado

Hasta muy recientemente no se disponía de observaciones espectroscópicas directas del complejo activado, dado que su existencia es muy fugaz y sólo suele sobrevivir del orden de un picosegundo. Sin embargo, el desarrollo de los pulsos de láser de femtosegundo y sus aplicaciones a la química en la **femtoquímica** ha hecho posible la observación de especies que tienen tiempos de vida de este orden y que en muchos aspectos se parecen a un complejo activado.

En un experimento típico, se excita una molécula mediante un pulso de femtosegundos hasta un estado disociativo y, después de un determinado tiempo, se dispara un segundo pulso. La frecuencia de este segundo pulso corresponde a una absorción de alguno de los productos generados en la fragmentación, de manera que su absorción es una medida de la abundancia del producto disociado. Por ejemplo, cuando se disocia el ICN mediante el primer pulso, se puede registrar la aparición del CN analizando el crecimiento de la absorción del CN libre (normalmente, su fluorescencia láser inducida). De esta manera se ha observado que la señal del CN es nula hasta que los fragmentos se han separado unos 600 pm, lo que ocurre en unos 205 fs.

De alguna manera, los progresos que se han hecho en el estudio del mecanismo íntimo de las reacciones químicas están relacionados con la consideración de un mecanismo análogo a la reacción del arpón introducida en la Sección 27.1c. La desaparición del par iónico Na^+X^-, donde X es un halógeno, se ha estudiado excitándolo con un pulso de un femtosegundo hasta un estado excitado que corresponde a una molécula de NaX enlazada covalentemente. El segundo pulso examina el sistema a una frecuencia de absorción, bien del átomo libre de Na o bien a una frecuencia a la que este átomo absorbe cuando forma parte del complejo. Esta última frecuencia depende de la distancia del enlace Na-X, de manera que se obtiene absorción (en la práctica, fluorescencia láser inducida) cada vez que una vibración del complejo lo devuelve a esta separación.

La Figura 27.9 muestra un resultado típico para el NaI. La intensidad de absorción del enlace del Na aparece como una serie de pulsos repetidos cada 1 ps, mostrando que el complejo vibra con un período parecido a éste. La disminución de intensidad muestra la velocidad a la que el complejo se puede disociar en los dos átomos que se separan oscilando. El complejo no se disocia en cada oscilación porque existe la posibilidad de que el átomo de I sea recogido de nuevo mediante el arpón, evitando que pueda escapar. La absorción del Na libre también crece de una forma oscilante, lo que demuestra la periodicidad de la vibración del complejo, de manera que cada oscilación es una posibilidad para disociarse. El período de oscilación de NaI es de 1.25 ps, que corresponde a un número de onda vibracional de 27 cm^{-1} (recúerdese que la teoría del complejo activado supone que esta vibración tiene una frecuencia muy baja), y el complejo sobrevive unas diez oscilaciones. Contrariamente, aunque la frecuencia de oscilación del NaBr es similar, difícilmente sobrevive a una oscilación.

La espectroscopia de femtosegundo se ha utilizado también para estudiar análogos de complejos activados implicados en reacciones bimoleculares. Así, se puede utilizar un haz molecular para generar una molécula de van der Waals (Sección 22.5c), tal como IH · · · OCO. El enlace HI se puede disociar en un pulso de femtosegundo y el átomo de H es disparado hacia el átomo de O de las moléculas de CO_2 vecinas para formar la molécula HOCO. La molécula de van der Waals es un precursor que se parece al complejo activado de la reacción

$$H + CO_2 \longrightarrow [HOCO]^{\ddagger} \longrightarrow HO + CO$$

El pulso de trabajo es sintonizado con el radical OH, lo que permite estudiar la evolución del $[HOCO]^{\ddagger}$ en tiempo real.

27.6 Aspectos termodinámicos

La interpretación de la teoría del complejo activado mediante la termodinámica estadística presenta dificultades porque raras veces se conoce la estructura del complejo activado. Sin

embargo, los conceptos que introduce, principalmente el de un equilibrio entre reactivos y complejo activado, han dado pie a una aproximación empírica más general, en la que el proceso de activación se expresa en función de magnitudes termodinámicas.

(a) Parámetros de activación

Si se acepta que $(p^{\ominus}/RT)K$ es una constante de equilibrio (aunque se haya descartado un modo del $C^{\ddagger}$), esta constante se puede expresar en función de la **energía de Gibbs de activación**, $\Delta^{\ddagger}G$, utilizando[6]

$$\Delta^{\ddagger}G = -RT\ln(p^{\ominus}/RT)K \qquad [61]$$

de manera que la constante de velocidad se convierte en

$$k_2 = \kappa\frac{kT}{h}\frac{RT}{p^{\ominus}}\,e^{-\Delta^{\ddagger}G/RT} \qquad (62)$$

Dado que $G = H - TS$, la energía de Gibbs de activación se puede descomponer en una **entropía de activación**, $\Delta^{\ddagger}S$, y una **entalpía de activación**, $\Delta^{\ddagger}H$, escribiendo

$$\Delta^{\ddagger}G = \Delta^{\ddagger}H - T\Delta^{\ddagger}S \qquad [63]$$

Sustituyendo la Ec. 63 en la Ec. 62 e incluyendo κ en el término entrópico, se obtiene

$$k_2 = Be^{\Delta^{\ddagger}S/R}e^{-\Delta^{\ddagger}H/RT} \qquad B = \frac{kT}{h}\frac{RT}{p^{\ominus}} \qquad (64)$$

La definición formal de la energía de activación, $E_a = RT^2(\partial \ln k/\partial T)$, conduce a $E_a = \Delta^{\ddagger}H + 2RT$,[7] de manera que

$$k_2 = e^{-2}Be^{\Delta^{\ddagger}S/R}e^{-E_a/RT} \qquad (65)$$

y el factor de Arrhenius A se puede identificar con

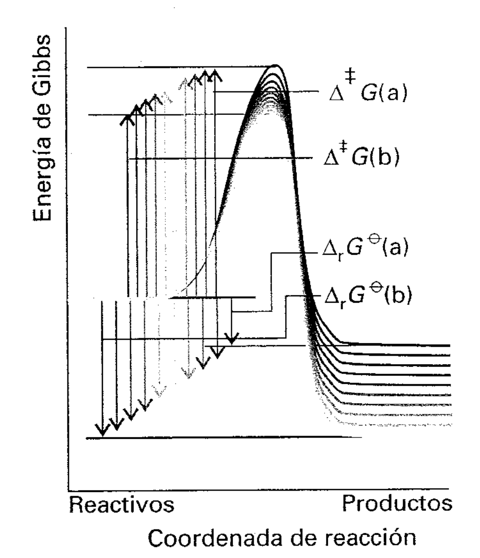
$$A = e^{-2}Be^{\Delta^{\ddagger}S/R} \qquad (66)$$

La entropía de activación es negativa porque los dos reactivos se juntan para formar una única especie. Sin embargo, si la reducción de entropía es inferior a la esperada para la colisión entre A y B, entonces A será inferior a lo previsto por la teoría de colisiones. Así, esta reducción adicional de entropía, $\Delta^{\ddagger}S_{\text{estérica}}$, se puede identificar como el origen del factor estérico en la teoría de colisiones,

$$P = e^{\Delta^{\ddagger}S_{\text{estérica}}/R} \qquad (67)$$

Cuanto más complejos son los requisitos estéricos de una colisión, más negativo es el valor de $\Delta^{\ddagger}S_{\text{estérica}}$ y menor el valor de P.

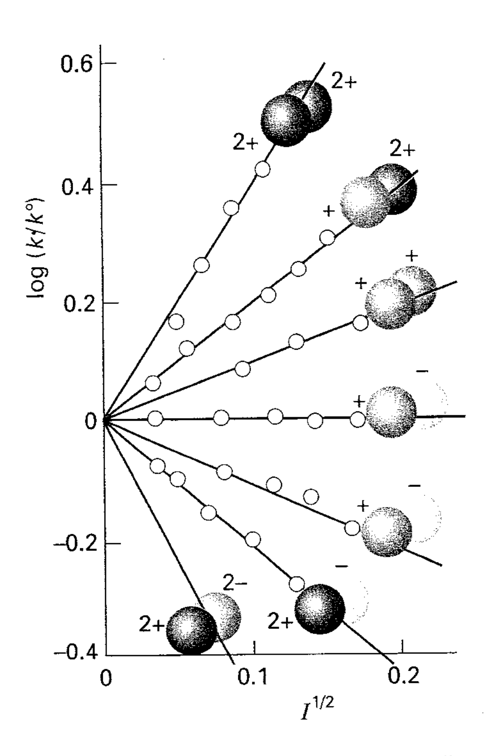
Las energías de Gibbs, entalpías y entropías de activación son ampliamente utilizadas para dar información sobre velocidades de reacción experimentales, especialmente para reacciones orgánicas en disolución. En muchas ocasiones se analiza la relación entre las constantes de equilibrio y las velocidades de la reacción mediante un **análisis de correlación**, en el que se representa ln K (que es igual a $-\Delta_rG^{\ominus}/RT$) frente a ln k (que es proporcional a $-\Delta^{\ddagger}G^{\ominus}/RT$). En muchos casos la correlación es lineal, lo que significa que cuando la reacción es termodinámicamente más favorable, su constante de velocidad aumenta (Fig. 27.10). Esta correlación lineal es el origen del nombre alternativo de **relación lineal de energía libre** (LFER; ver *Lecturas adicionales*).



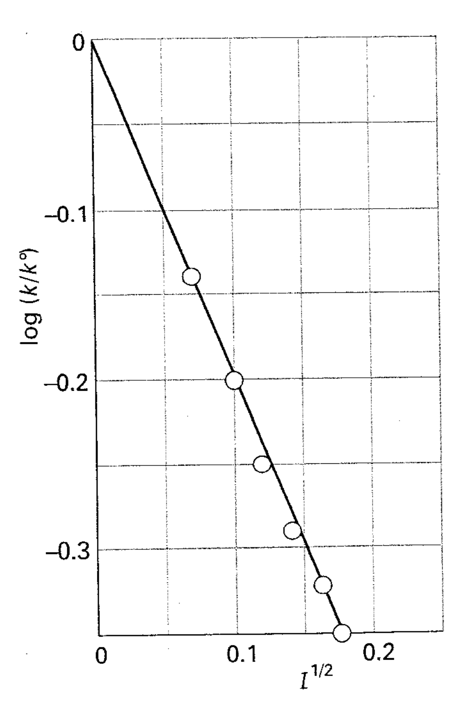
27.10 Para una serie de reacciones relacionadas, al aumentar la energía de Gibbs estándar, disminuye la barrera de activación. La correlación aproximada entre $\Delta^{\ddagger}G$ y $\Delta_rG^{\ominus}$ es el origen de las relaciones lineales de energía libre. Nótese que un valor elevado de $\Delta^{\ddagger}G$ para la reacción *a* se correlaciona con un valor bajo de $|\Delta_rG^{\ominus}|$ para dicha reacción (verde), pero un valor pequeño de $\Delta^{\ddagger}G$ como para la reacción *b* (negro) se correlaciona con un valor de $|\Delta_rG^{\ominus}|$ elevado.

6 Todas las $\Delta^{\ddagger}X$ de esta sección son magnitudes termodinámicas *estándar*, $\Delta^{\ddagger}X^{\ominus}$, pero se omite el signo de estándar para simplificar la notación.

7 Para reacciones en disolución $E_a = \Delta^{\ddagger}H + RT$.



27.11 Comprobación experimental del efecto salino cinético para reacciones en agua a 298 K. Los tipos de iones se representan mediante esferas y las pendientes vienen dadas por la ley límite de Debye-Hückel, Ec. 73.



27.12 Dependencia experimental de la constante de velocidad de una reacción de hidrólisis: la pendiente proporciona información acerca de las cargas implicadas en el complejo activado de la etapa determinante de la velocidad. Ver Ejemplo 27.3.

(b) Reacciones entre iones

La versión termodinámica de la teoría del complejo activado simplifica la discusión de las reacciones en disolución. La versión estadística es muy difícil de aplicar porque el disolvente interviene en el complejo activado. En la aproximación termodinámica se combina la ecuación de velocidad,

$$\frac{d[P]}{dt} = k^{\ddagger}[C^{\ddagger}] \tag{68}$$

con la constante de equilibrio termodinámica,

$$K = \frac{a_{C^{\ddagger}}}{a_A a_B} = K_\gamma \frac{[C^{\ddagger}]}{[A][B]} \qquad K_\gamma = \frac{\gamma_{C^{\ddagger}}}{\gamma_A \gamma_B} \tag{69}$$

y se obtiene

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[A][B] \qquad k_2 = \frac{k^{\ddagger}K}{K_\gamma} \tag{70}$$

Si k_2° es la constante de velocidad cuando los coeficientes de actividad son 1 ($k_2^\circ = k^{\ddagger}K$), se puede escribir

$$k_2 = \frac{k_2^\circ}{K_\gamma} \tag{71}$$

A bajas concentraciones, los coeficientes de actividad se pueden expresar en función de la fuerza iónica de la disolución, I, utilizando la ley límite de Debye-Hückel (Sección 10.2c, particularmente la Ec. 10.19) en la forma

$$\log \gamma_J = -Az_J^2 I^{1/2} \tag{72}$$

con $A = 0.509$ en disoluciones acuosas a 298 K. Luego,

$$\begin{aligned} \log k_2 &= \log k_2^\circ - A\{z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2\}I^{1/2} \\ &= \log k_2^\circ + 2Az_Az_BI^{1/2} \end{aligned} \tag{73}$$

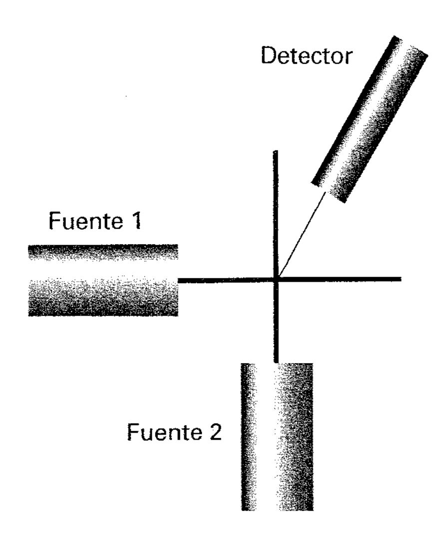
Las cargas de A y B son z_A y z_B, de manera que la carga del complejo activado es $z_A + z_B$; las z_J son positivas para cationes y negativas para aniones.

La Ec. 73 es una expresión del **efecto salino cinético**, definido como la variación de la constante de velocidad de una reacción entre iones con la fuerza iónica de la disolución (Fig. 27.11). Si los iones reactivos tienen el mismo signo (una reacción entre cationes o entre aniones), el incremento de la fuerza iónica añadiendo iones inertes provoca un aumento de la constante de velocidad. La formación de un complejo iónico simple altamente cargado a partir de dos iones con menos carga está favorecida por una fuerza iónica alta, ya que el nuevo ion tiene una atmósfera iónica más densa con la que interacciona intensamente. Contrariamente, iones de carga opuesta reaccionan más lentamente en disoluciones con una fuerza iónica elevada. Ahora las cargas se anulan y el complejo tiene una interacción con la atmósfera menos favorable que los iones separados.

Ejemplo 27.3 Análisis del efecto salino cinético

La constante de velocidad para la hidrólisis básica del $[CoBr(NH_3)_5]^{2+}$ varía con la fuerza iónica según los datos siguientes. ¿Qué se puede deducir de la carga del complejo activado en la etapa determinante de la velocidad?

I	0.0050	0.0100	0.0150	0.0200	0.0250	0.0300
k/k°	0.718	0.631	0.562	0.515	0.475	0.447



27.13 En un experimento de haces cruzados, se generan moléculas en un estado determinado en dos fuentes separadas y se dirigen perpendicularmente unas contra otras. La respuesta del detector corresponde a las moléculas (que pueden ser de productos si ha habido reacción) dispersadas en una dirección determinada.

Método De acuerdo con la Ec. 73, representar log (k/k°) frente a $I^{1/2}$, cuya pendiente dará $1.02z_Az_B$, a partir de la que se pueden obtener las cargas de los iones implicados en la formación del complejo activado.

Respuesta A partir de la siguiente tabla

I	0.0050	0.0100	0.0150	0.0200	0.0250	0.0300
$I^{1/2}$	0.071	0.100	0.122	0.141	0.158	0.173
log (k/k°)	−0.14	−0.20	−0.25	−0.29	−0.32	−0.35

se obtiene la representación de la Figura 27.12. La pendiente, por mínimos cuadrados, de la línea recta es −2.04, indicando que $z_Az_B = -2$. Dado que $z_A = -1$ para el ion OH^-, si este ion interviene en el complejo activado la carga del otro ión debe ser +2. Este análisis sugiere que el catión pentaaminobromocobalto(III) participa en la formación del complejo activado.

Comentario La constante de velocidad también está influida por la permitividad relativa del medio.

Autoevaluación 27.3 Se sabe que un ion de carga +1 participa en la formación del complejo activado de una reacción. Deducir la carga del otro ion a partir de los siguientes datos:

I	0.005	0.010	0.015	0.020	0.025	0.030
k/k°	0.930	0.902	0.884	0.867	0.853	0.841

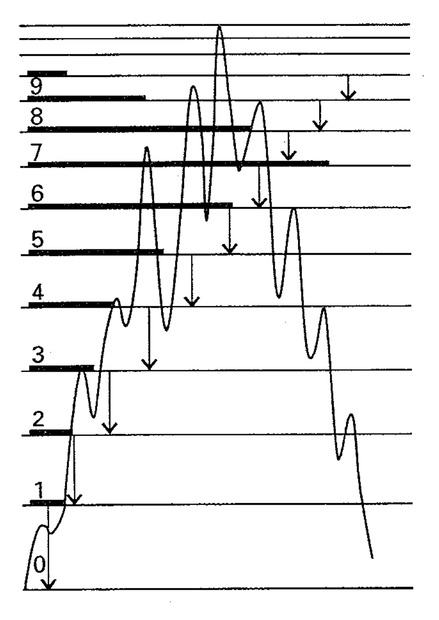
[−1]

Dinámica de colisiones moleculares

Llegamos ahora al tercer nivel, más detallado, del análisis de los factores que gobiernan las velocidades de reacción. Los haces moleculares permiten estudiar colisiones entre moléculas en estados energéticos preseleccionados y se pueden utilizar para determinar los estados de los productos de una colisión reactiva. La información de este tipo es esencial si se quiere realizar una descripción completa de la reacción, porque la constante de velocidad es un promedio de sucesos en los que los reactivos, en diferentes estados iniciales, evolucionan a productos en sus estados finales.

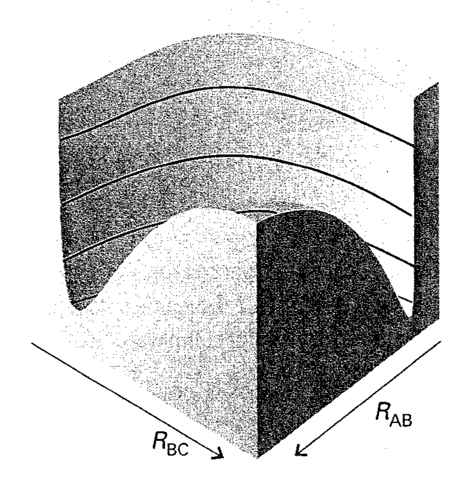
27.7 Colisiones reactivas

Los haces moleculares, especialmente haces moleculares cruzados (Fig. 27.13), permiten obtener información detalladas acerca de los procesos que tienen lugar durante un encuentro reactivo. El detector de los productos de la colisión entre dos haces se puede desplazar a diferentes ángulos, de manera que se puede determinar la distribución angular de los productos. Dado que las moléculas de los haces incidentes se pueden preparar con energías diferentes (por ejemplo, con diferentes energías traslacionales utilizando sectores rotatorios y boquillas supersónicas, o con diferentes energías vibracionales utilizando excitación selectiva con láser), es posible analizar la dependencia del éxito de la colisión con estas variables y estudiar cómo afectan a las propiedades de los productos obtenidos en la colisión.



27.14 La quimioluminiscencia infrarroja del CO generado en la reacción O + CS → CO + S procede de las poblaciones que no están en equilibrio de los estados de vibración del CO y de la relajación radiante hacia el equilibrio.

Un método para analizar la distribución de energía de los productos es la **quimioluminiscencia infrarroja**, en la que moléculas excitadas vibracionalmente emiten radiación cuando vuelven a sus estados fundamentales. Estudiando las intensidades del espectro infrarrojo de emisión se pueden determinar las poblaciones de los estados vibracionales (Fig. 27.14). Otro método utiliza la **fluorescencia inducida por láser**, en la que se utiliza un láser para excitar una molécula de producto desde un estado rotacional-vibracional específico;



27.15 Superficie de energía potencial para la reacción $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ cuando los átomos están restringidos a ser colineales.

se registra la intensidad de fluorescencia desde el estado excitado y se interpreta en función de la población del estado rotacional-vibracional inicial.

El concepto de sección de colisión se introdujo en la Sección 27.1 conectado a la teoría de colisiones, donde se vio que la constante de velocidad de segundo orden, k_2, se puede expresar como un promedio de Botlzmann de la sección de colisión reactiva y de la velocidad relativa de aproximación. La Ec. 14 se puede escribir como

$$k_2 = \langle \sigma v_{rel} \rangle N_A \tag{74}$$

donde los paréntesis angulares significan promedio de Boltzmann. Los estudios mediante haces moleculares proporcionan una interpretación más sofisticada de esta magnitud, introduciento la **sección de estado a estado**, $\sigma_{nn'}$, y por tanto la **constante de velocidad de estado a estado**, $k_{nn'}$:

$$k_{nn'} = \langle \sigma_{nn'} v_{rel} \rangle N_A \tag{75}$$

La constante de velocidad k_2 es la suma de las constantes de estado a estado extendida a todos los estados finales (porque se obtiene reacción independientemente del estado final de los productos) y sobre un promedio de Boltzmann de estados iniciales (porque inicialmente los reactivos están presentes con una distribución de poblaciones determinada a una temperatura T):

$$k_2 = \sum_{n,n'} k_{nn'}(T) f_n(T) \tag{76}$$

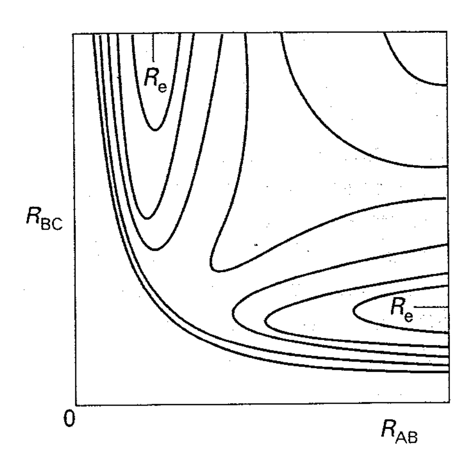
donde $f_n(T)$ es el factor de Boltzmann a la temperatura T.

Se deduce pues que es posible calcular la constante de velocidad de la reacción, si se pueden calcular o medir las secciones de estado a estado para un amplio intervalo de velocidades de aproximación y de estados iniciales y finales.

27.8 Superficies de energía potencial

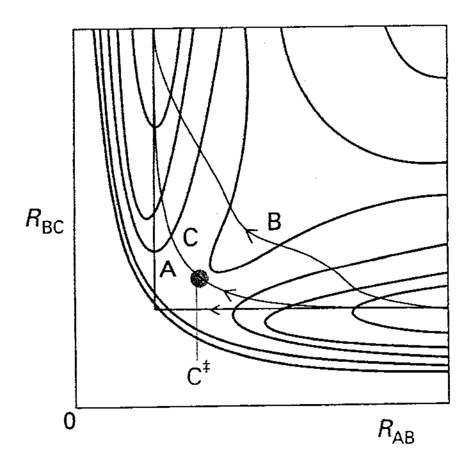
Uno de los conceptos más importantes para analizar los resultados obtenidos mediante haces moleculares y calcular las secciones de colisión de estado a estado es la **superficie de energía potencial** de una reacción, que representa la energía potencial en función de las posiciones relativas de todos los átomos que intervienen en la reacción. Por ejemplo, para una colisión entre un átomo de H y una molécula de H_2, la superficie de energía potencial es la representación de la energía potencial para todas las posiciones posibles de los tres núcleos de hidrógeno. Cálculos detallados demuestran que la aproximación de un átomo a lo largo del eje H-H requiere menos energía para reaccionar que cualquier otra aproximación, de manera que inicialmente nos centraremos en la colisión colineal. Para definir la separación entre núcleos son necesarios dos parámetros: uno es la separación H_A–H_B, R_{AB}, y el otro la separación H_B–H_C, R_{BC}.

Inicialmente, R_{AB} es infinita y R_{BC} es la longitud de enlace de equilibrio del H_2, mientras que al final de una colisión reactiva R_{AB} es la distancia de equilibrio y R_{BC} es infinita. La energía total de este sistema de tres átomos depende de sus posiciones relativas y se puede calcular mediante orbitales moleculares. La representación de la energía total del sistema frente a R_{AB} y R_{BC} proporciona la superficie de energía potencial para esta reacción colineal (Fig. 27.15). Normalmente, la superficie se representa mediante un diagrama de contorno (Fig. 27.16).



27.16 Diagrama de contorno (con contornos de igual energía potencial) correspondiente a la superficie de la Figura 27.15. R_e corresponde a la longitud de enlace de equilibrio de una molécula de H_2 (estrictamente, corresponde a la posición en la que el tercer átomo está en el infinito).

Cuando R_{AB} es muy grande, las variaciones de energía potencial representadas en la superficie al variar R_{BC} son las correspondientes a las alteraciones del enlace de una molécula de H_2 aislada. Así, una sección de la superficie en $R_{AB} = \infty$ es la misma que la curva de energía potencial para una molécula de H_2, representada en la Figura 14.18. En el borde del diagrama donde R_{BC} es muy grande, una sección de la superficie es la curva de energía potencial molecular de una molécula aislada H_AH_B.



27.17 Diferentes trayectorias a través de la superficie de energía potencial de la Fig. 27.16. A corresponde al camino en el que R_{BC} se mantiene constante mientras H_A se acerca; B corresponde al camino en el que R_{BC} se alarga al principio de producirse la aproximación de H_A; C es el camino a lo largo del fondo del valle de potencial.

27.18 El estado de transición es un conjunto de configuraciones (aquí señaladas mediante un línea a través del punto de silla) por las que deben pasar las trayectorias reactivas.

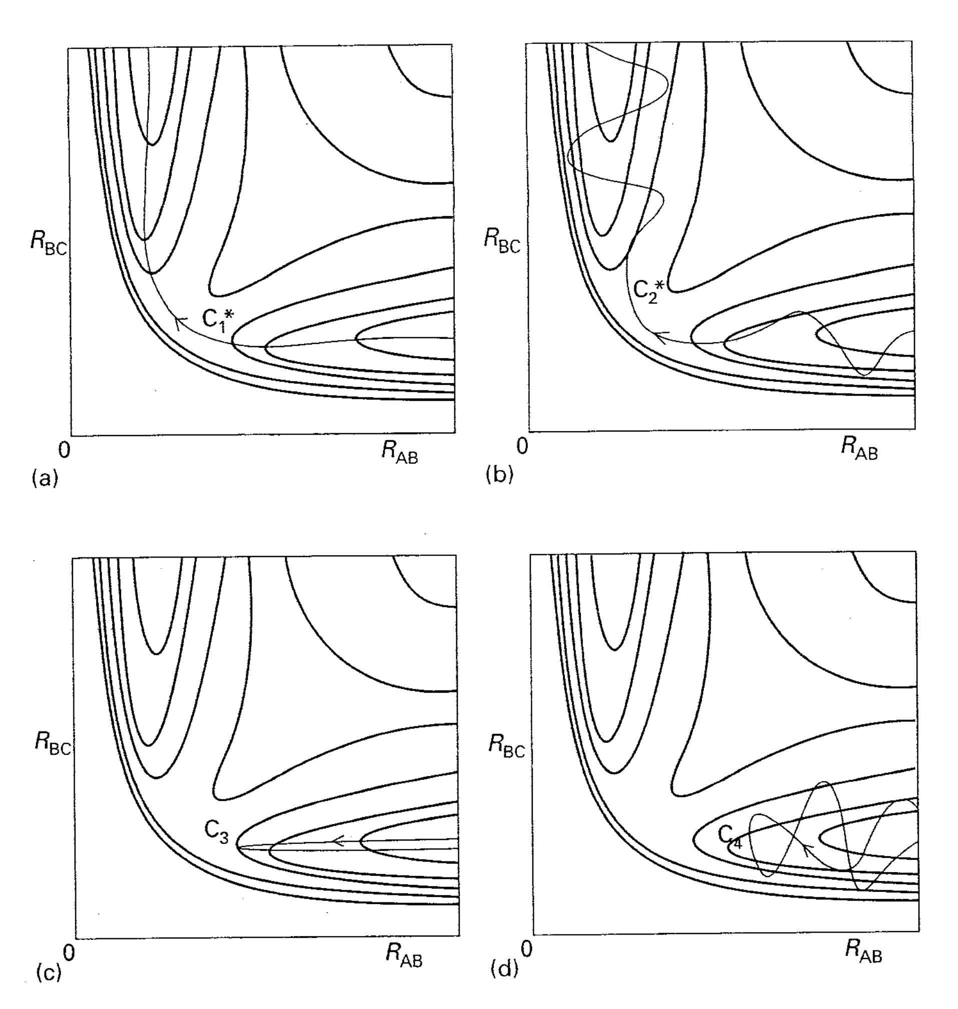
El camino real de los átomos a lo largo de la colisión depende de su energía total, que será la suma de sus energías cinética y potencial. Sin embargo, se puede obtener una idea general de los caminos posibles considerando solamente los que corresponden a la mínima energía potencial. Por ejemplo, consideremos los cambios de energía potencial cuando H_A se aproxima a H_BH_C. Si la longitud de enlace H_B–H_C es constante durante la aproximación inicial de H_A, la energía potencial del sistema H_3 aumentará a lo largo del camino indicado mediante una A en la Fig. 27.17. Esto significa que la energía potencial aumenta hasta un valor elevado a medida que se empuja H_A hacia la molécula y luego disminuye bruscamente cuando H_C se separa a una gran distancia. Se puede imaginar un camino de reacción alternativo (B) en el que la longitud del enlace H_B–H_C aumenta mientras H_A está todavía lejos. Es evidente que los dos caminos, ambos posibles siempre que las moléculas tengan suficiente energía cinética inicial, conducen a los tres átomos a regiones de alta energía potencial durante la colisión.

El camino de mínima energía potencial es el identificado mediante una C y corresponde a un alargamiento de R_{BC} mientras H_A se aproxima y empieza a formar enlace con H_B. El enlace H_B–H_C se relaja debido al átomo que se acerca y la energía potencial aumenta hasta el **punto de silla** indicado mediante $C^{\ddagger}$. El camino de mínima energía potencial es aquel en que el átomo se desplaza a lo largo de C ascendiendo por el centro del valle, pasa el punto de silla y desciende por el centro del otro valle a medida que H_C se aleja y el enlace H_A–H_B alcanza su longitud de equilibrio. Este camino es la coordenada de reacción de la Sección 27.4.

Estos aspectos se pueden enlazar ahora con la teoría del complejo activado para las velocidades de reacción. Se puede identificar el estado de transición con una determinada geometría crítica en base a las trayectorias sobre una superficie de energía potencial, de manera que todas las trayectorias que pasan a través de esta geometría conducen a reacción (Fig. 27.18).

27.9 Algunos resultados experimentales y calculados

Para que se produzca el paso de reactivos a productos las moléculas reaccionantes deben tener suficiente energía cinética como para subir hasta el punto de silla de la superficie de potencial. Por tanto, la forma de la superficie se puede estudiar experimentalmente cambiando la velocidad relativa de acercamiento (seleccionando la velocidad del haz) y el grado de excitación vibracional para observar si tiene lugar la reacción y si los productos se

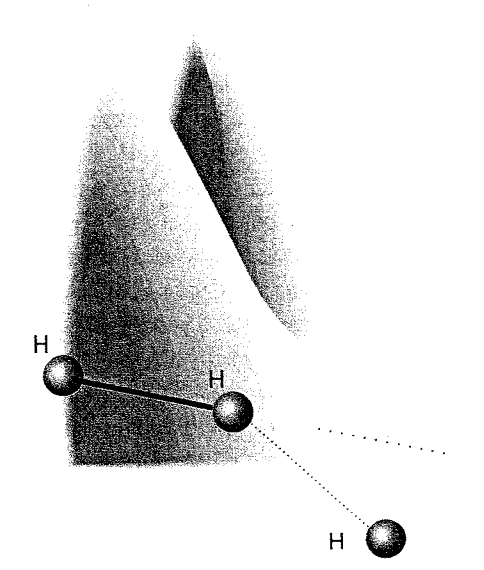


27.19 Algunos encuentros fructíferos (*) y fallidos. (a) C_1^* corresponde al camino a lo largo del fondo del valle; C_2^* corresponde a una aproximación de H_A a la molécula que vibra H_{BC} y a la formación de la molécula que vibra H_{AB} mientras H_C se aleja. (c) C_3 corresponde a la aproximación de H_A a la molécula H_{BC} que no vibra, con una energía cinética traslacional insuficiente; (d) C_4 corresponde a la aproximación de H_A a la molécula H_{BC} que vibra, pero la energía, y la fase de vibración, es aún insuficiente.

obtienen en un estado vibracional excitado (Fig. 27.19). Por ejemplo, una cuestión que se puede resolver es si es preferible hacer colisionar los reactivos con una energía cinética de traslación elevada o, por el contrario, asegurar que se aproximan en estados de vibración altamente excitados. Así, ¿es más efectiva la trayectoria C_2^* en la que la molécula H_BH_C está inicialmente excitada vibracionalmente que la trayectoria C_1^*, cuya energía total es la misma pero que presenta una energía cinética de traslación más elevada?

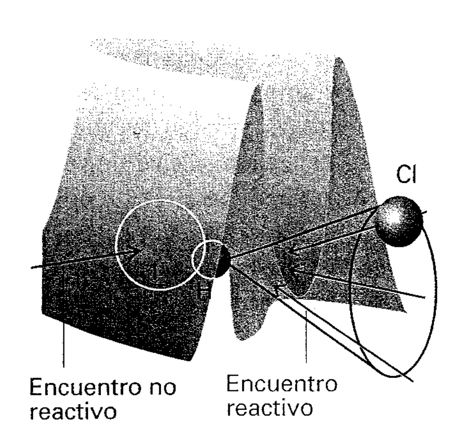
(a) La dirección de ataque y separación

La Figura 27.20 muestra los valores de energía potencial calculados para un átomo H que se acerca a una molécula de H_2 desde distintos ángulos, permitiendo que el enlace H_2 se relaje a la longitud óptima en cada caso. La barrera de energía potencial es mínima para el ataque colineal, tal como se había supuesto, aunque hay que considerar que existen otras líneas de ataque posible que contribuyen a la velocidad total. Contrariamente, la Fig. 27.21 muestra los cambios de energía potencial que tienen lugar cuando un átomo de Cl se acerca a una molécula de HI. En este caso, la barrera más baja se obtiene para aproximaciones dentro de un cono de semiángulo de 30° que rodea al átomo de H. Es importante tener en cuenta este resultado al calcular el factor estérico de la teoría de colisiones: no toda colisión es eficaz, porque no todas se producen dentro del cono reactivo.



27.20 Muestra de la anisotropía de los cambios de energía potencial a medida que H se aproxima a H_2 con distintos ángulos de ataque. El ataque colineal tiene la menor barrera de potencial para la reacción. La superficie representa los perfiles de energía potencial a lo largo de la coordenada de reacción para cada configuración.

Si la colisión es lenta, de manera que al chocar los reactivos rotan uno alrededor del otro, cabe esperar que los productos se obtengan en direcciones aleatorias, porque se ha perdido toda la memoria de las direcciones de aproximación. Una rotación dura aproximadamente 1 ps, de manera que si la colisión tiene lugar en menos de este tiempo, el complejo no tendrá tiempo de rotar y se obtendrán los productos en una dirección determinada. Por



27.21 Barrera de energía potencial para la aproximación del Cl a HI. En este caso se producen encuentros reactivos sólo cuando el Cl se aproxima dentro de un cono que rodea al átomo de H.

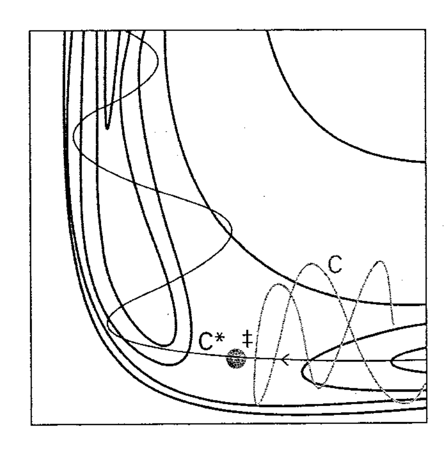
ejemplo, en la colisión entre K y I_2 la mayor parte de los productos se obtienen en la dirección de avance.[8] Esta distribución de productos es consistente con el mecanismo de arpón (Sección 27.1c) porque la transición se produce a larga distancia. Por el contrario, la colisión entre K y CH_3I produce reacción solamente si las partículas se aproximan mucho unas a otras. En este mecanismo, es como si el K colisionase con una pared y el producto KI rebotase en la dirección de retorno. La detección de esta anisotropía en la distribución angular de productos es un indicativo de la distancia y orientación de aproximación necesarias para la reacción, a la vez que se comprueba que la reacción se completa en menos de 1 ps.

(b) Superficies atractivas y repulsivas

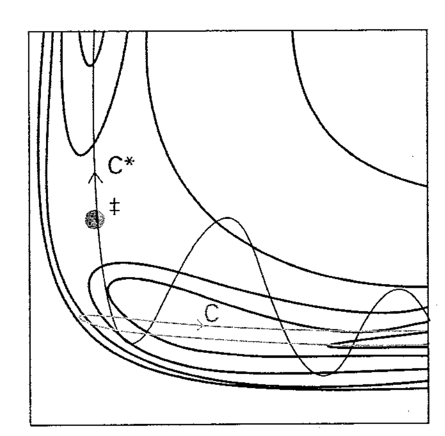
Algunas reacciones son muy sensibles a si la energía se ha dirigido previamente a un modo vibracional o permanece como energía cinética de traslación relativa de las moléculas colisionantes. Por ejemplo, si dos moléculas de HI se acercan con una energía superior al doble de la energía de activación de la reacción y toda esta energía es de traslación, la reacción no tiene lugar. Para la reacción $F + HCl \rightarrow Cl + HF$ se ha observado que, si el HCl está en su primer estado vibracional excitado, la eficiencia de la reacción es unas cinco veces mayor que si está en su estado fundamental, aunque la energía total del HCl sea la misma.

El origen de estos requisitos se puede hallar examinando la superficie de energía potencial. La Figura 27.22 muestra una **superficie atractiva**, en la que el punto de silla aparece pronto en la coordenada de reacción. La Figura 27.23 muestra una **superficie repulsiva**, en la que el punto de silla aparece tarde. Una superficie que es atractiva en una dirección es repulsiva en la dirección contraria.

Consideremos primero una superficie atractiva. Si originalmente la molécula está excitada vibracionalmente, la colisión con una molécula que se aproxima lleva al sistema a lo largo de C. Este camino se bloquea en la región de los reactivos y no conduce al sistema al punto de silla. Sin embargo, si la misma cantidad de energía está sólo como energía cinética traslacional, el sistema se mueve a lo largo de C* y se dirige suavemente hacia productos

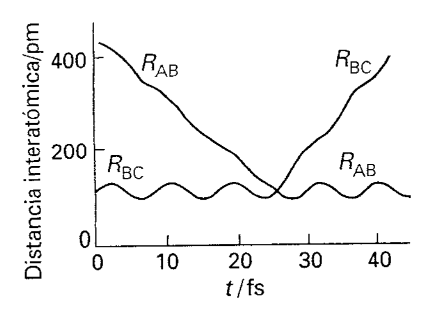


27.22 Una superficie de energía potencial atractiva. Un encuentro reactivo (C*) implica una energía cinética traslacional elevada y conduce a un producto excitado vibracionalmente.



27.23 Una superficie de energía potencial repulsiva. Un encuentro reactivo (C*) implica una excitación inicial vibracional y conduce a productos con energía cinética de traslación elevada. Una reacción que es atractiva en una dirección es repulsiva en la dirección inversa.

8 Aquí hay una sutileza. En el trabajo con haces moleculares las características normalmente se refieren a direcciones en el sistema de coordenadas del centro de masas. El origen de coordenadas es el centro de masas de los productos colisionantes y la colisión se produce cuando las partículas están en el origen. La manera de construir estas coordenadas y los procesos que tienen lugar superan los propósitos de este texto, pero hay que tener en cuenta que "avance" y "retroceso" no tienen los significados convencionales. Para más detalles, consultar los libros de las *Lecturas adicionales*.



27.24 Trayectorias calculadas para un encuentro reactivo entre H_A y una molécula H_BH_C que vibra y que conducen a la formación de una molécula H_AH_B que vibra. Esta reacción en modo directo corresponde a H y H_2. [M. Karplus, R.N. Porter y S.D. Sharma, *J. Chem. Phys.* 43, 3258 (1965).]

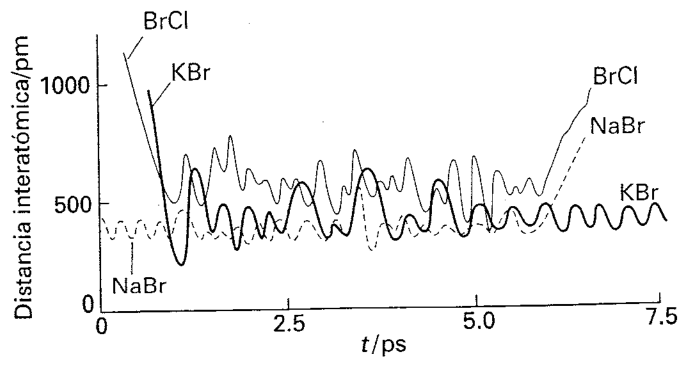
a través de punto de silla. Por tanto, podemos concluir que las reacciones con superficies de energía potencial atractivas son más eficientes si la energía está en forma de traslación relativa. Además, la superficie de potencial muestra que, una vez pasado el punto de silla, la trayectoria asciende por la empinada pared del valle de productos y luego, mientras los productos se van separando, se mueve de un lado a otro hasta llegar al fondo del valle. En otras palabras, se obtienen los productos en un estado vibracional excitado.

Consideremos ahora una superficie repulsiva (Fig. 27.23). En la trayectoria C la energía de colisión se encuentra mayoritariamente en forma de traslación. A medida que los reactivos se acercan, la energía potencial aumenta, su trayectoria los hace ascender por la cara opuesta del valle y rebotan hacia la región de reactivos. Este camino corresponde a un choque fallido, aunque la energía es suficiente para que reaccionen. En C* parte de esta energía está en forma de vibración de una molécula de reactivo y este movimiento provoca que la trayectoria describa una onda ascendente de lado a lado del valle a medida que se aproxima al punto de silla. Este movimiento puede ser suficiente para desviar al sistema hacia el punto de silla y luego hacia productos. En este caso, cabe esperar que la molécula de producto esté en un estado vibracional no excitado. Por tanto, las reacciones con superficies de potencial repulsivas procederán de forma más eficaz si el exceso de energía se encuentra en forma de vibración. Por ejemplo, éste es el caso de la reacción $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$.

(c) Trayectorias clásicas

Se puede obtener una descripción clara de una reacción utilizando la mecánica clásica para calcular las trayectorias de los átomos que intervienen en la reacción. La Figura 27.24 muestra los resultados de tales cálculos para la posición de los tres átomos de la reacción $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$, donde se representa el tiempo en la coordenada horizontal y las distancias en la vertical. Este figura muestra claramente la vibración de la molécula inicial y la aproximación del otro átomo. La reacción en sí misma, el cambio de pareja, se produce de una forma muy rápida siendo un ejemplo de un **proceso en modo directo**. La nueva molécula oscila, pero enseguida se estabiliza en una vibración armónica estacionaria a medida que el átomo expulsado se aleja. Contrariamente, la Fig. 27.25 muestra un ejemplo de un **proceso en modo complejo**, en el que el complejo activado sobrevive durante mucho tiempo. La figura corresponde a la reacción de intercambio $KCl + NaBr \rightarrow KBr + NaCl$. El complejo activado tetraatómico sobrevive durante unos 5 ps, período durante el que los átomos realizan alrededor de 15 oscilaciones antes de disociarse en productos.

Aunque este tipo de cálculo proporcionan una buena explicación de lo que ocurre durante la reacción, hay que tener en cuenta sus limitaciones. En primer lugar, la reacción real en fase gas tiene lugar con una gran variedad de velocidades y ángulos de ataque. En segundo lugar, el movimiento de átomos, electrones y núcleos está gobernado por la mecá-



27.25 Ejemplo de trayectorias calculadas para una reacción en modo complejo, $KCl + NaBr \rightarrow KBr + NaCl$, para la que el complejo de colisión tiene una vida larga. [P. Brumer y M. Karplus, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 55, 80 1973).]

nica cuántica. En este caso desaparece el concepto de trayectoria y se sustituye por el de una función de onda que representa inicialmente los reactivos y, al final, los productos. Sin embargo, el reconocimiento de estas limitaciones no debe hacer olvidar que los avances recientes en dinámica molecular de reacciones nos han proporcionado una primera visión de los procesos que tienen lugar mientras se produce una reacción.

Tabla 27.3 Resumen de los usos de k

Símbolo	Significado
k	Constante de Boltzmann
k_2	Constante de velocidad de segundo orden
k_2°	Constante de velocidad a fuerza iónica cero
$k_a, k_b, \ldots$	Constante de velocidad de etapas individuales
$k'_a, k'_b, \ldots$	Constante de velocidad de etapas individuales inversas
$k^\ddagger$	Constante de velocidad para la desaparición unimolecular del complejo activado
K	Constante de equlilibrio (adimensional)
K_γ	Relación de coeficientes de actividad
$K^\ddagger$	Constante de proporcionalidad entre $[C^\ddagger]$ y [A][B] (unidades, 1/concentración)
κ	Coeficiente de transmisión
$\bar{K}$	Multiplicada por $p^\ominus/RT$, una especie de constante de equilibrio pero con un modo de vibración eliminado (unidades, 1/concentración)
k_f	Constante de fuerza

Ideas clave

Encuentros reactivos

- ☐ teoría de colisiones

27.1 Teoría de colisiones

- ☐ densidad de colisión
- ☐ colisiones entre moléculas iguales (10)
- ☐ colisiones entre moléculas distintas (11)
- ☐ sección de colisión reactiva dependiente de la temperatura (15)
- ☐ constante de velocidad según la teoría de colisiones (16)
- ☐ factor estérico
- ☐ sección reactiva
- ☐ mecanismo de arpón

27.2 Reacciones controladas por difusión

- ☐ efecto jaula
- ☐ límite del control por difusión
- ☐ reacciones controladas por activación
- ☐ constante de velocidad y coeficiente de difusión (27)
- ☐ constante de velocidad y viscosidad (35)

27.3 Ecuación de balance de materia

- ☐ ecuación de balance de materia (38)

Teoría del complejo activado

- ☐ teoría del complejo activado (ACT)

27.4 Coordenada de reacción y estado de transición

- ☐ complejo activado
- ☐ estado de transición

27.5 Ecuación de Eyring

- ☐ coeficiente de transmisión (45)
- ☐ concentración de complejo activado (46)
- ☐ ecuación de Eyring (55)
- ☐ colisión de partículas sin estructura (58)
- ☐ efecto isotópico cinético (60)
- ☐ femtoquímica

27.6 Aspectos termodinámicos

- ☐ energía de Gibbs de activación (61)
- ☐ entropía de activación (63)
- ☐ entalpía de activación (63)
- ☐ factor estérico y entropía (67)
- ☐ análisis de correlación
- ☐ relación lineal de energía libre (LFER)
- ☐ efecto salino cinético (73)

Dinámica de colisiones moleculares

27.7 Colisiones reactivas

- ☐ quimioluminiscencia infrarroja
- ☐ fluorescencia inducida por láser
- ☐ sección de estado a estado
- ☐ constante de velocidad de estado a estado (75)

27.8 Superficies de energía potencial

- ☐ superficie de energía potencial
- ☐ punto de silla

27.9 Algunos resultados experimentales y calculados

- ☐ superficie atractiva
- ☐ superficie repulsiva
- ☐ proceso en modo directo
- ☐ proceso en modo complejo

Lecturas adicionales

Artículos de interés general

G.M. Fernández, J.A. Sordo y T.L. Sordo, Analysis of potential energy surfaces. *J. Chem. Educ.* **65**, 665 (1988).

K.J. Laidler, Just what is a transition state? *J. Chem. Educ.* **65**, 540 (1988).

M.A. Smith, The nature of distribution functions for colliding systems: calculation of averaged properties. *J. Chem. Educ.* **70**, 218 (1993).

H. Maskill, The Arrhenius equation. *Educ. in Chem.* **27**, 111 (1990).

S.R. Logan, The meaning and significance of "the activation energy" of a chemical reaction. *Educ. in Chem.* **23**, 148 (1986).

I. Powis, Energy redistribution in unimolecular ion dissociation. *Acc. Chem. Res.* **20**, 179 (1987).

C.E. Klots, The reaction coordinate and its limitations: an experimental perspective. *Acc. Chem. Res.* **21**, 16 (1988).

I.W.M. Smith, Vibrational adiabaticity in chemical reactions. *Acc. Chem. Res.* **23**, 101 (1990).

P.R. Brooks, Spectroscopy of transition region species. *Chem. Rev.* **88**, 407 (1988).

J. Keizer, Diffusion effects on rapid bimolecular chemical reactions. *Chem. Rev.* **87**, 167 (1987).

D.W. Lupo y M. Quack, IR-laser photochemistry. *Chem. Rev.* **87**, 181 (1987).

D.G. Trular, R. Steckler y M.S. Gordon, Potential energy surfaces for polyatomic reaction dynamics. *Chem. Rev.* **87**, 181, (1987).

A.H. Zewail, Laser femtochemistry. *Science* **242**, 1645 (1988).

A.H. Zewail, Femtosecond transition-state dynamics. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **91**, 1 (1991).

M.S. Child, Molecular reaction dynamics. *Sci. Prog.* **70**, 73 (1986).

R.W. Carr, Chemical kinetics. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L Trigg), 3, 345. VCH, New York (1992).

Textos y fuentes de datos e información

K.J. Laidler, *Chemical kinetics.* Harper & Row, New York (1987).

G.D. Billing y K.V. Mikkelsen, *Molecular dynamics and chemical kinetics.* Wiley, New York (1996).

J.I. Steinfeld, J.S. Francisco y W.L. Hase, *Chemical kinetics and dynamics.* Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1989).

J. Simons, *Energetic principles of chemical reactions.* Jones & Bartlett, Portola Valley (1983).

R.A. Marcus, Activated complex theory: current status, extensions, and applications. En *Techniques of chemistry* (ed. E.S. Lewis), **6A**, 13. Wiley-Interscience, New York (1974).

M.J. Blandamer, *Chemical equilibria in solution.* Ellis Horwood/Prentice-Hall, Hemel Hempstead (1992).

P.C. Jordan, *Chemical kinetics and transport.* Plenum, New York (1979).

I.W.M. Smith, *Kinetics and dynamics of elementary gas reactions.* Butterworth, London (1980).

R.G. Gilbert y S.C. Smith, *Theory of unimolecular and recombination reactions.* Blackwell Scientific, Oxford (1990).

R.B. Bernstein, *Chemical dynamics via molecular beam and laser techniques.* Clarendon Press, Oxford (1982).

D.M. Hirst, *Potential energy surfaces.* Taylor & Francis, London (1985).

R.D. Levine and R.B. Bernstein, *Molecular reaction dynamics and chemical reactivity.* Clarendon Press, Oxford (1987).

R. van Eldik, T. Asano y W.J. Le Noble, Activation and reaction volumes in solution. 2. *Chem. Rev.* **89**, 549 (1989).

Ejercicios

27.1 (a) Calcular la frecuencia de colisión, z, y la densidad de colisión, Z, en amoniaco, R = 190 pm, a 25°C y 100 kPa. ¿Qué porcentaje de aumento se produce cuando la temperatura aumenta 10 K a volumen constante?

27.1 (b) Calcular la frecuencia de colisión, z, y la densidad de colisión, Z, en monóxido de carbono, R = 180 pm, a 25°C y 100 kPa. ¿Qué porcentaje de aumento se produce cuando la temperatura aumenta 10 K a volumen constante?

27.2 (a) La teoría de colisiones necesita conocer la fracción de moléculas que colisionan que tienen como mínimo la energía cinética E_a a lo largo de la línea de choque. ¿Cuánto vale esta fracción cuando (a) E_a = 10 kJ mol^{-1}, (b) E_a = 100 kJ mol^{-1} a (i) 300 K y (ii) 1000 K?

27.2 (b) La teoría de colisiones necesita conocer la fracción de moléculas que colisionan que tienen como mínimo la energía cinética E_a a lo largo de la línea de choque. ¿Cuánto vale esta fracción cuando (a) E_a = 15 kJ mol^{-1}, (b) E_a = 150 kJ mol^{-1} a (i) 300 K y (ii) 800 K?

27.3 (a) Calcular el porcentaje de incremento del Ejercicio 27.2a cuando la temperatura aumenta 10 K.

27.3 (b) Calcular el porcentaje de incremento del Ejercicio 27.2b cuando la temperatura aumenta 10 K.

27.4 (a) Utilizar la teoría de colisiones para reacciones en fase gas para calcular el valor teórico de la constante de velocidad de segundo orden de la reacción H_2 (g) + I_2 (g) $\rightarrow$ 2HI (g) a 650 K, suponiendo que es una reacción bimolecular elemental. La sección de colisión es de 0.36 nm^2, la masa reducida 3.32×10^{-27} kg y la energía de activación 171 kJ mol^{-1}.

27.4 (b) Utilizar la teoría de colisiones para reacciones en fase gas para calcular el valor teórico de la constante de velocidad de segundo orden de la reacción D_2 (g) + Br_2 (g) $\rightarrow$ 2DBr (g) a 450 K, suponiendo que es una reacción bimolecular elemental. La sección de colisión es de 0.306 nm^2, la masa reducida 3.390 u y la energía de activación 200 kJ mol^{-1}.

27.5 (a) Suponer que el coeficiente de difusión de un reactivo en disolución acuosa es de 5×10^{-9} m^2 s^{-1} a 25°C. Si la distancia crítica de reacción es de 0.4 nm, ¿qué valor cabe esperar para la constante de velocidad de segundo orden de una reacción controlada por difusión?

27.5 (b) Suponer que el coeficiente de difusión de un reactivo en disolución acuosa es de 4.2×10^{-9} m^2 s^{-1} a 25°C. Si la distancia crítica de reacción es de 0.50 nm, ¿qué valor cabe esperar para la constante de velocidad de segundo orden de una reacción controlada por difusión?

27.6 (a) Calcular la magnitud de una constante de velocidad de una reacción controlada por difusión a 298 K para especies en (a) agua, (b) pentano. Las viscosidades son 1.00×10^{-3} kg m^{-1} s^{-1} y 2.2×10^{-4} kg m^{-1} s^{-1}, respectivamente.

27.6 (b) Calcular la magnitud de una constante de velocidad de una reacción controlada por difusión a 298 K para especies en (a) decilbenceno, (b) ácido sulfúrico concentrado. Las viscosidades son 3.36 cP y 27 cP, respectivamente.

27.7 (a) Calcular la magnitud de una constante de velocidad de una reacción controlada por difusión a 298 K para la recombinación de dos átomos en agua, para la que η = 0.89 cP. Suponiendo que la concentración inicial de reactivos es 1.0×10^{-3} mol L^{-1}, ¿cuánto tarda esta concentración en reducirse a la mitad? Considerar que la reacción es elemental.

27.7 (b) Calcular la magnitud de una constante de velocidad de una reacción controlada por difusión a 298 K para la recombinación de dos átomos en benceno, para la que η = 0.601 cP. Suponiendo que la concentración inicial de reactivos es 1.8×10^{-3} mol L^{-1}, ¿cuánto tarda esta concentración en reducirse a la mitad? Considerar que la reacción es elemental.

27.8 (a) Para la reacción en fase gas A + B $\rightarrow$ P, la sección reactiva de colisión obtenida a partir del valor experimental del factor preexponencial es 9.2×10^{-22} m^2. Las secciones de colisión de A y B estimadas a partir de propiedades de transporte son 0.95 y 0.65 nm^2, respectivamente. Calcular el factor *P* de la reacción.

27.8 (b) Para la reacción en fase gas A + B $\rightarrow$ P, la sección reactiva de colisión obtenida a partir del valor experimental del factor preexponencial es 8.7×10^{-22} m^2. Las secciones de colisión de A y B estimadas a partir de propiedades de transporte son 0.88 y 0.40 nm^2, respectivamente. Calcular el factor *P* de la reacción.

27.9 (a) Una reacción controlada por difusión A + B $\rightarrow$ P, siendo A y B especies neutras con diámetros de 588 pm y 1650 pm, respectivamente, tiene lugar en un disolvente de viscosidad 2.37×10^{-3} kg m^{-1} s^{-1} a 40°C. Calcular la velocidad inicial d[P]/d*t* si las concentraciones iniciales de A y B son 0.150 mol L^{-1} y 0.330 mol L^{-1}, respectivamente.

27.9 (b) Una reacción controlada por difusión A + B $\rightarrow$ P, siendo A y B especies neutras con diámetros de 442 pm y 885 pm, respectivamente, tiene lugar en un disolvente de viscosidad 1.27 cP a 20°C. Calcular la velocidad inicial d[P]/d*t* si las concentraciones iniciales de A y B son 0.200 mol L^{-1} y 0.150 mol L^{-1}, respectivamente.

27.10 (a) La reacción del ion propilxantato en una disolución reguladora de ácido acético sigue el mecanismo $A^- + H^+ \rightarrow P$. Alrededor de 30°C, la constante de velocidad viene dada por la expresión empírica $k_2 = (2.05 \times 10^{13})e^{-(8681\ K)/T}$ L mol^{-1} s^{-1}. Calcular la energía y la entropía de activación a 30°C.

27.10 (b) La reacción $A^- + H^+ \rightarrow P$ tiene una constante de velocidad que viene dada por la expresión empírica $k_2 = (8.72 \times 10^{12})e^{-(6134\ K)/T}$ L mol^{-1} s^{-1}. Calcular la energía y la entropía de activación a 25°C.

27.11 (a) Cuando la reacción del Ejercicio 27.10a tiene lugar en una mezcla de dioxano/agua al 30 % de dioxano en masa, la constante de velocidad cerca de 30°C viene dada por $k_2 = (7.78 \times 10^{14})e^{-(9134\ K)/T}$ L mol^{-1} s^{-1}. Calcular $\Delta^{\ddagger}G$ para la reacción a 30°C.

27.11 (b) Una constante de velocidad se ajusta a la expresión $k_2 = (6.45 \times 10^{13})e^{-(5375\ K)/T}$ L mol^{-1} s^{-1} a temperaturas cercanas a 25°C. Calcular $\Delta^{\ddagger}G$ para la reacción a 25°C.

27.12 (a) La reacción de asociación en fase gas entre F_2 y IF_5 es de primer orden respecto a cada reactivo. La energía de activación para la reacción es de 58.6 kJ mol^{-1}. A 65°C la constante de velocidad es 7.84×10^{-3} kPa^{-1} s^{-1}. Calcular la entropía de activación a 65°C.

27.12 (b) Una reacción de recombinación en fase gas es de primer orden respecto a cada reactivo. La energía de activación para la reacción es de 49.6 kJ mol^{-1}. A 55°C la constante de velocidad es 0.23 m^3 s^{-1}. Calcular la entropía de activación a 55°C.

27.13 (a) Calcular la entropía de activación para la colisión entre dos partículas sin estructura a 300 K, considerando M = 50 g mol^{-1} y σ = 0.40 nm^2.

27.13 (b) Calcular la entropía de activación para la colisión entre dos partículas sin estructura a 500 K, considerando M = 78 g mol^{-1} y σ = 0.62 nm^2.

27.14 (a) El factor preexponencial para la descomposición en fase gas del ozono a bajas presiones es 4.6×10^{12} L mol^{-1} s^{-1} y su energía de activación 10.0 kJ mol^{-1}. ¿Cuánto valen (a) la entropía de activación, (b) la entalpía de activación, (c) la energía de Gibbs de activación a 298 K?

27.14 (b) El factor preexponencial para una descomposición en fase gas del ozono a bajas presiones es 2.3×10^{13} L mol^{-1} s^{-1} y su energía de activación 30.0 kJ mol^{-1}. ¿Cuánto valen (a) la entropía de activación, (b) la entalpía de activación, (c) la energía de Gibbs de activación a 298 K?

27.15 (a) La bromación del nitrometano-d_3 catalizada por una base en agua y a temperatura ambiente (298 K) tiene lugar 4.3 veces más lentamente que la bromación del compuesto no deuterado. Justificar esta diferencia. Utilizar k_f (CH) = 450 N m^{-1}.

27.15 (b) Predecir el orden de magnitud del efecto isotópico sobre las velocidades relativas de desplazamiento de (a) ^{1}H y ^{3}H, (b) ^{16}O y ^{18}O. ¿Se incrementará la diferencia aumentando la temperatura? Considerar k_f (CH) = 450 N m^{-1}, k_f (CO) = 1750 N m^{-1}.

27.16 (a) La constante de velocidad para la reacción H_2O_2(aq) + I^-(aq) + H^+(aq) → H_2O(l) + HIO(aq) es sensible a la fuerza iónica de la disolución. A 25°C, k = 12.2 L^2 mol^{-2} min^{-1} para una fuerza iónica de 0.0525. Utilizar la ley límite de Debye-Hückel para calcular la constante de velocidad a fuerza iónica cero.

27.16 (b) A 25°C, k = 1.55 L^2 mol^{-2} min^{-1} cuando la fuerza iónica es de 0.0241 para una reacción en la que la etapa determinante implica dos especies de carga unidad. Utilizar la ley límite de Debye-Hückel para calcular la constante de velocidad a fuerza iónica cero.

Problemas

Problemas numéricos

27.1 Para la dimerización de radicales metilo a 25°C, el factor preexponencial experimental es de 2.4 × 10^{10} L mol^{-1} s^{-1}. ¿Cuánto valen (a) la sección reactiva, (b) el factor P de la reacción, si la longitud del enlace C-H es de 154 pm?

27.2 El dióxido de nitrógeno reacciona bimolecularmente en fase gas para dar 2NO + O_2. La siguiente tabla muestra la dependencia con la temperatura de la constante de velocidad de segundo orden correspondiente a la ecuación de velocidad d[P]/dt = k[NO_2]^2. ¿Cuánto valen el factor P de la reacción y la sección reactiva?

T/K	600	700	800	1000
k/(cm^3 mol^{-1} s^{-1})	4.6 × 10^2	9.7 × 10^3	1.3 × 10^5	3.1 × 10^6

Considerar σ = 0.60 nm^2.

27.3 El diámetro del radical metilo es de unos 308 pm. ¿Cuál la constante de velocidad máxima para la expresión d[C_2H_6]/dt = k[CH_3]^2 correspondiente a la recombinación de radicales de segundo orden, a temperatura ambiente? El 10 % de una muestra de 1.0 L de etano a 298 K y 100 kPa se disocia en radicales metilo. ¿Cuál es el tiempo mínimo para que tenga lugar el 90 % de la recombinación?

27.4 Se han medido las velocidades de termólisis de diferentes azoalcanos *cis-* y *trans-* en un amplio intervalo de temperaturas, con la finalidad de aclarar una controversia relativa al mecanismo de reacción. Un *cis*-azoalcano inestable se descompone en etanol a una velocidad que se ha seguido determinando la evolución de N_2, obteniéndose las constantes de velocidad que se dan a continuación [P.S. Engel y D.J. Bishop, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**,6754 (1975)]. Calcular la entalpía, entropía, energía y energía de Gibbs de activación a -20°C.

θ/°C	-24.82	-20.73	-17.02	-13.00	-8.95
10^4 × k/s^{-1}	1.22	2.31	4.39	8.50	14.3

27.5 En un estudio experimental de una reacción bimolecular en disolución acuosa, se mide la constante de velocidad de segundo orden para diferentes fuerzas iónicas, obteniéndose los resultados tabulados. Se sabe que en la etapa determinante interviene un ion de carga uno, ¿cuál es la carga del otro ion?

I	0.0025	0.0037	0.0045	0.0065	0.0085
k/(L mol^{-1} s^{-1})	1.05	1.12	1.16	1.18	1.26

27.6 La constante de velocidad de la reacción I^-(aq) + H_2O_2(aq) → H_2O(l) + IO(aq) varía ligeramente con la fuerza iónica, aunque la ley de Debye-Hückel no prevé tal variación. Utilizar los siguientes datos obtenidos a 25°C para hallar la dependencia de log k_r con la fuerza iónica.

I	0.0207	0.0525	0.0925	0.1575
k_r/(L mol^{-1} s^{-1})	0.663	0.670	0.679	0.694

Evaluar el valor límite de k_r cuando la fuerza iónica es nula. ¿Qué sugiere el resultado respecto a la dependencia de log γ con la fuerza iónica para una molécula neutra en una disolución electrolítica?

27.7 En la siguiente tabla se proporciona la sección total para la reacción entre un átomo alcalino y una molécula de halógeno [R.D. Levine y R.B. Bernstein, *Molecular reaction dynamics*, Clarendon Press, Oxford, 72 (1974)]. Justificar los datos según un mecanismo de arpón.

σ^*/nm^2	Cl_2	Br_2	I_2
Na	1.24	1.16	0.97
K	1.54	1.51	1.27
Rb	1.90	1.97	1.67
Cs	1.96	2.04	1.95

Las afinidades electrónicas son, aproximadamente, 1.3 eV (Cl_2), 1.2 eV (Br_2) y 1.7 eV (I2) y las energías de ionización 5.1 eV (Na), 4.3 eV (K), 4.2 eV (Rb) y 3.9 eV (Cs).

Problemas teóricos

27.8 Confirmar que la Ec. 40 es una solución de la Ec. 39, siendo $[J]_t$ una solución de la misma ecuación pero con k = 0 y las mismas condiciones iniciales.

27.9 Evaluar numéricamente [J]* utilizando *software* matemático para integrar la Ec. 40 y estudiar el efecto de aumentar la constante de velocidad de la reacción sobre la distribución espacial de J.

27.10 Estimar los órdenes de magnitud de las funciones de partición implicadas en una expresión de la constante de velocidad. Hallar el orden de magnitud de q^T_m/N_A, q^R, q^V y q^E para moléculas normales. Comprobar que en la colisión de dos moléculas sin estructura el orden de magnitud del factor preexponencial es el previsto por la teoría de colisiones. Continuar estimando el factor P de una reacción A + B → P, siendo A y B moléculas triatómicas no lineales.

27.11 Utilizar la ley límite de Debye-Hückel para demostrar que cambios en la fuerza iónica pueden afectar la velocidad de una reacción catalizada por el H^+ proviniente de un ácido débil. Considerar el mecanismo $H^+(aq) + B(aq) \rightarrow P(aq)$, donde H^+ proviene de la ionización de un ácido débil HA, que está a concentración constante. En primer lugar, demostrar que log $[H^+]$, obtenido de la ionización del ácido, depende de los coeficientes de actividad de los iones y, por tanto, de la fuerza iónica. A continuación hallar la relación entre log (velocidad) y log $[H^+]$ para demostrar que la velocidad también depende de la fuerza iónica.

27.12 La mayor dificultad al aplicar la teoría del complejo activado (y, hay que admitirlo, al diseñar problemas sencillos que la ilustren) reside en decidir la estructura del complejo activado y adscribirle las longitudes y fuerzas de enlace adecuadas. Este ejercicio proporciona cierta familiaridad para enfrentarse a estas dificultades, a la vez que conduce a un resultado numérico para una reacción interesante. Considerar el ataque del H al D_2, que es una etapa de la reacción $H_2 + D_2$. Suponer que el H se acerca al D_2 lateralmente y forma un complejo con forma de triángulo isósceles. Considerar que las distancias H-D y D-D son un 30 % y un 20 % mayores que en el H_2 (74 pm), respectivamente, y que la coordenada crítica es la vibración asimétrica en la que un enlace H-D se alarga mientras el otro se encoge. Considerar que todas las vibraciones son de unos 1000 cm^{-1}. Estimar k_2 para esta reacción a 400 K utilizando la energía de activación experimental, 35 kJ mol^{-1}.

27.13 En esta ocasión, cambiar el modelo para el complejo activado del Problema 27.12 y considerarlo lineal. Utilizar las distancias de enlace y frecuencias vibracionales estimadas anteriormente para calcular k_2 según este modelo.

27.14 Es evidente que existen más posibilidades de modificar los parámetros de los modelos de complejo activado de los problemas precedentes. Escribir y ejecutar un programa que permita cambiar la estructura del complejo y de los parámetros de un modo apropiado y buscar un modelo (o más de uno) que proporcione un valor de k cercano al valor experimental, 4×10^5 L mol^{-1} s^{-1}.

27.15 La ecuación de Eyring es también aplicable a procesos físicos, como por ejemplo, la difusión de un átomo ligado a la superficie de un sólido. Suponer que para moverse de un sitio a otro ha de alcanzar la cima de la barrera donde puede vibrar clásicamente en la dirección vertical y en una horizontal, pero la vibración en la otra dirección horizontal lo lleva a la posición vecina. Hallar una expresión para la velocidad de difusión y evaluarla para átomos de W en una superficie del mismo metal (E_a = 60 kJ mol^{-1}). Suponer que las frecuencias de vibración en el estado de transición son (a) las mismas que las de un átomo adsorbido, (b) la mitad del valor de las de un átomo adsorbido. ¿Cuál es el valor del coeficiente de difusión D a 500 K? (Considerar que la separación entre posiciones es de 316 pm y $\nu = 1 \times 10^{11}$ Hz.)

27.16 Suponer ahora que la especie adsorbida que migra del Problema 27.15 es una molécula esférica que puede rotar y vibrar clásicamente en la cima de la barrera, pero que si está adsorbida sólo puede vibrar. ¿Qué efecto tiene esto sobre la constante de difusión? Considerar que la molécula es metano, para el que $B = 5.24$ cm^{-1}.

27.17 Demostrar que las intensidades de un haz molecular antes y después de pasar a través de una cámara de longitud l que contiene átomos de un gas dispersante inerte están relacionadas mediante $I = I_0 e^{-N\sigma l}$, donde σ es la sección de colisión y N es la densidad numérica de átomos dispersantes.

27.18 En un experimento con haces moleculares para medir secciones de colisión se halló que la intensidad de un haz de CsCl se reducía un 60 % de su valor inicial al pasar a través de CH_2F_2 a 10 μTorr, mientras que cuando el blanco era argón a la misma presión la reducción de intensidad era sólo del 10 %. ¿Cuáles son las secciones relativas para los dos tipos de colisión? ¿Por qué es una mucho mayor que la otra?

Problemas adicionales propuestos por Carmen Giunta y Charles Trapp

27.19 T. Gierczak, R.K. Talukdar, S.C. Herndon, G.L. Vaghjiani y A.R. Ravishankara [*J. Phys. Chem.* **A 101**, 3125 (1997)] midieron las constantes de velocidad de la reacción bimolecular en fase gas entre el metano y el radical hidroxilo en distintas variaciones isotópicas. A partir de sus datos se han obtenido los siguientes parámetros de Arrhenius:

	A/(L mol^{-1} s^{-1})	E_a/(kJ mol^{-1})
$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$	1.13×10^9	14.1
$CD_4 + OH \rightarrow CD_3 + DOH$	6.0×10^8	17.5
$CH_4 + OD \rightarrow CH_3 + DOH$	1.01×10^9	13.6

Obtener las constantes de velocidad a 298 K e interpretar el efecto isotópico cinético.

27.20 R. Atkinson [*J. Phys. Chem. Ref. Data* **26**, 215 (1997)] ha recopilado un gran número de constantes de velocidad relacionadas con la química atmosférica de compuestos orgánicos volátiles. La constante de velocidad para la asociación bimolecular del O_2 con un radical alquilo R a 298 K es 4.7×10^9 L mol^{-1} s^{-1} para R = C_2H_5 y 8.4×10^9 L mol^{-1} s^{-1} para R = ciclohexilo. Obtener el valor de P para cada reacción, suponiendo que no hay barrera energética. *Sugerencia:* obtener diámetros de colisión a partir de secciones de colisión de moléculas similares recogidos en la *Sección de datos.*

27.21 M. Cyfert, B. Latko y M. Wawrzeczyk [*Int. J. Chem. Kinet.* **28**, 103 (1996)] estudiaron la oxidación del tris(1,10-fenantrolina)hierro(II) mediante peryodato en disolución acuosa, una reacción que es autocatalítica. Para estudiar el efecto salino cinético, midieron constantes de velocidad a diferentes concentraciones de Na_2SO_4, en exceso respecto a los reactivos, y obtuvieron los siguientes datos:

$[Na_2SO_4]$/(mol kg^{-1})	0.2	0.15	0.1	0.05
k/($L^{1/2}$ $mol^{-1/2}$ s^{-1})	0.462	0.430	0.390	0.321
$[Na_2SO_4]$/(mol kg^{-1})	0.25	0.0125	0.005	
k/($L^{1/2}$ $mol^{-1/2}$ s^{-1})	0.283	0.252	0.224	

¿Qué se puede inferir acerca de la carga del complejo activado de la etapa determinante de la velocidad?

27.22 R.H. Bisby y A.W. Parker [*J. Amer. Chem. Soc.* **117**, 5664 (1995)] estudiaron la reacción de la duroquinona excitada fotoquímicamente con el antioxidante α-tocofenol en etanol. Una vez se ha excitado la duroquinona fotoquímicamente, tiene lugar una reacción bimolecular controlada por difusión. (a) Estimar la constante de velocidad para una reacción controlada por difusión en etanol. (b) La constante de velocidad es 2.77×10^9 L mol^{-1} s^{-1}; estimar la distancia de reacción crítica si la suma de las constantes de difusión es 1×10^{-9} m^2 s^{-1}.

27.23 J. Czarnowski y H.J. Schuhmacher [*Chem. Phys Lett.* **17**, 235 (1972)] han sugerido el siguiente mecanismo para la descomposición térmica del F_2O mediante la reacción $2F_2O\ (g) \rightarrow 2F_2\ (g) + O_2\ (g)$:

$$(1)\quad F_2O + F_2O \longrightarrow F + OF + F_2O \qquad k_1$$
$$(2)\quad F + F_2O \longrightarrow F_2 + OF \qquad k_2$$
$$(3)\quad OF + OF \longrightarrow O_2 + F + F \qquad k_3$$
$$(4)\quad F + F + F_2O \longrightarrow F_2 + F_2O \qquad k_4$$

(a) Utilizando la aproximación del estado estacionario, demostrar que este mecanismo es consistente con la ecuación de velocidad experimental $-d[F_2O]/dt = k[F_2O]^2 + k'[F_2O]^{3/2}$. Los parámetros de Arrhenius determinados experimentalmente en el intervalo 501-583 K son $A = 7.8 \times 10^{13}$ L mol^{-1} s^{-1}, $E_a/R = 1.935 \times 10^4$ K para k y $A = 2.3 \times 10^{10}$ L mol^{-1} s^{-1}, $E_a/R = 1.691 \times 10^4$ K para k'. A 540 K, $\Delta_f H^{\ominus}(F_2O) = +24.41$ kJ mol^{-1}, D(F—F) = 160.6 kJ mol^{-1} y D(O—O) = 498.2 kJ mol^{-1}. Estimar las energías de disociación para el primer y segundo enlace F-O y la energía de activación de Arrhenius para la reacción 2.

27.24 Demostrar que las reacciones bimoleculares entre moléculas no lineales son mucho más lentas que entre átomos, incluso cuando ambas tienen la misma energía de activación. Utilizar la teoría del complejo activado con las siguientes suposiciones: (1) todas las funciones de partición vibracionales son cercanas a la unidad, (2) todas las funciones de partición rotacionales valen aproximadamente $1 \times 10^{1.5}$, que es un orden de magnitud razonable, (3) la función de partición de traslación de cada especie es 1×10^{26}.

27.25 Para la reacción en fase gas $A + A \rightarrow A_2$, la constante de velocidad experimental, k_2, se ha ajustado a la ecuación de Arrhenius con un factor preexponencial de $A = 4.07 \times 10^5$ L mol^{-1} s^{-1} a 300 K y una energía de activación de 65.43 kJ mol^{-1}. Calcular $\Delta^{\ddagger}S$, $\Delta^{\ddagger}H$, $\Delta^{\ddagger}U$ y $\Delta^{\ddagger}G$ de la reacción.

27.26 Uno de los estudios históricamente más significativos sobre velocidades de reacción fue el realizado por M. Bodenstein [*Z. physik. Chem.* **29**, 295 (1899)] sobre la reacción en fase gas $2HI\ (g) \rightarrow H_2\ (g) + I_2\ (g)$ y su inversa, con constantes de velocidad k y k', respectivamente. Las constantes de velocidad medidas en función de la temperatura son:

T/K	647	666	683	700
k/(22.4 L mol^{-1} min^{-1})	0.230	0.588	1.37	3.10
k'/(22.4 L mol^{-1} min^{-1})	0.0140	0.0379	0.0659	0.172
T/K	716	781		
k/(22.4 L mol^{-1} min^{-1})	6.70	105.9		
k'/(22.4 L mol^{-1} min^{-1})	0.375	3.58		

Demostrar que estos datos son consistentes con la teoría de colisiones de reacciones bimoleculares en fase gas.

28 Procesos en superficies sólidas

Crecimiento y estructura de las superficies sólidas

28.1 Crecimiento de las superficies
28.2 Composición de la superficie

Adsorción en superficies

28.3 Fisioadsorción y quimioadsorción
28.4 Isotermas de adsorción
28.5 Velocidad de los procesos superficiales

Actividad catalítica en las superficies

28.6 Adsorción y catálisis
28.7 Ejemplos de catálisis

Ideas clave

Lecturas adicionales

Ejercicios

Problemas

En este capítulo se estudia cómo crecen los sólidos por evolución de su superficie y cómo se pueden determinar experimentalmente la estructura y la composición de las superficies sólidas. Buena parte del capítulo está dedicada al estudio del grado de recubrimiento de una superficie y a las distintas maneras de analizar la variación de este recubrimiento con la presión y la temperatura. Estos conocimientos se utilizan para analizar cómo las superficies, actuando como catalizadores, pueden modificar la velocidad y el curso de un cambio químico.

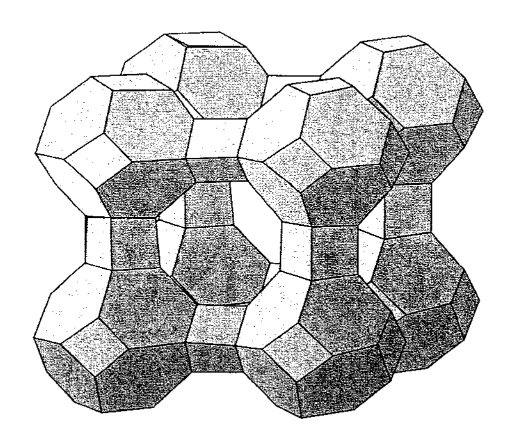
Los procesos sobre superficies sólidas afectan al balance económico de muchas industrias, tanto positivamente, gracias al comportamiento catalítico, como negativamente, por efecto de la corrosión. Las reacciones químicas sobre superficies sólidas pueden ser muy distintas a las reacciones homogéneas, ya que las superficies son capaces de proporcionar caminos de reacción con una energía de activación muy inferior, es decir, pueden catalizar el proceso. El concepto de superficie sólida se ha visto ampliado estos últimos años con la introducción de ciertos aluminosilicatos porosos, como las zeolitas, para los que la superficie efectiva se extiende hasta zonas muy internas del sólido (Fig. 28.1). La mayoría de los catalizadores que se utilizan actualmente en la industria petroquímica son zeolitas.

Crecimiento y estructura de las superficies sólidas

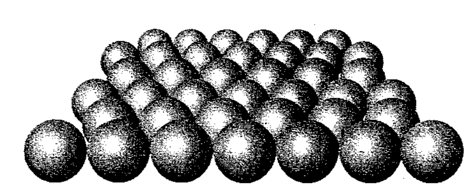
En esta sección analizaremos el desarrollo de las superficies y el crecimiento de los cristales. La acumulación de partículas sobre una superficie se denomina **adsorción**. La sustancia que se adsorbe es el **adsorbato** y el material base, objeto de estudio en esta sección, es el **adsorbente** o **sustrato**. El proceso inverso a la adsorción es la **desorción**.

28.1 Crecimiento de las superficies

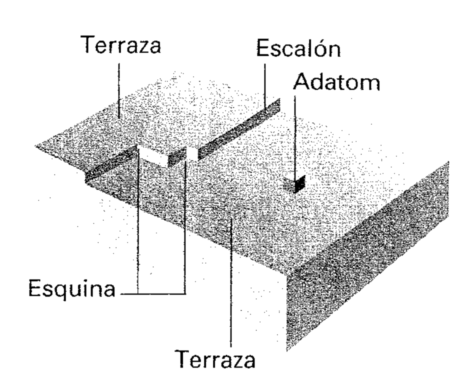
Una representación sencilla de una superficie cristalina perfecta la proporciona una bandeja de naranjas en una frutería (Fig. 28.2). Una molecula de gas que colisiona con esta superficie puede imaginarse como una pelota de ping-pong que rebota erráticamente sobre las naranjas. La molécula pierde energía a medida que rebota, aunque es probable que escape de la superficie antes de haber perdido la suficiente energía cinética como para que-



28.1 Representación esquemática de la posición de los átomos en una zeolita. Obsérvense los octaedros truncados, las pequeñas cajas cúbicas y el gran hueco central.



28.2 Diagrama esquemático de la superficie plana de un sólido. Este modelo tan simple está avalado ampliamente por la imágenes obtenidas mediante microscopia de efecto túnel (ver Fig. 28.20).



28.3 Algunas clases de defectos que pueden darse en terrazas, las cuales por lo demás son perfectas. Los defectos desempeñan un papel importante en el crecimiento de las superficies y en la catálisis.

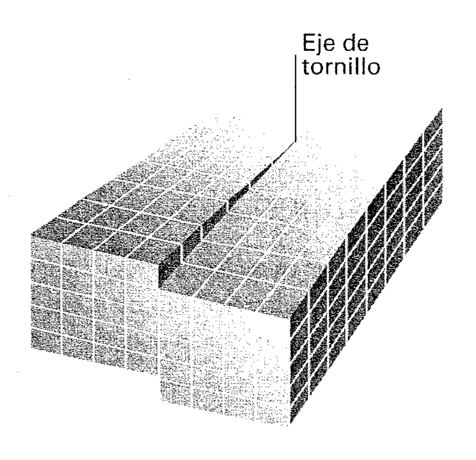
dar atrapada. Se puede decir prácticamente lo mismo de un cristal iónico en contacto con una disolución; en este caso, al ion en disolución le resulta energéticamente útil abandonar parte de las moléculas que lo solvatan y quedar fijado en una posición de la superficie.

(a) El papel de los defectos

La situación cambia cuando la superficie tiene defectos, ya que entonces aparecen irregularidades debidas a capas incompletas de átomos o iones. Un defecto típico de una superficie es un **escalón** entre dos capas planas de átomos denominadas **terrazas** (Fig. 28.3). A su vez, un escalón también puede tener defectos ya que puede presentar esquinas. Cuando un átomo se sitúa sobre una terraza rebota por acción del potencial intermolecular y puede llegar a un escalón o al rincón formado por una esquina. En este momento, en lugar de interaccionar con un solo átomo de la terraza, interacciona con varios y esta interacción puede ser suficiente para atraparlo. De la misma manera, cuando se depositan iones en disolución, la pérdida de la interacción de solvatación se compensa mediante las fuertes interacciones de Coulomb entre los iones que llegan y los que están en el defecto superficial.

(b) Dislocaciones

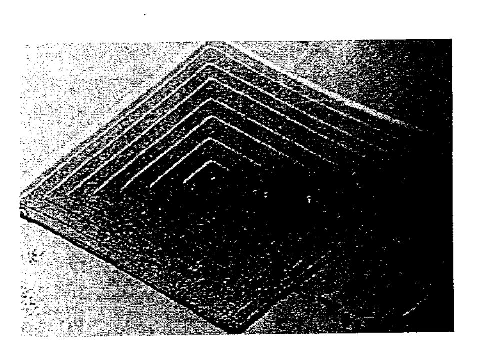
No todos los defectos resultan adecuados para el crecimiento superficial. A medida que continúa el proceso de alojamiento en bordes y esquinas, llega un momento en que toda la terraza queda cubierta, con lo que se eliminan los defectos superficiales y se detiene el crecimiento. Para que se produzca un crecimiento continuo es necesario que un defecto superficial se propague al crecer el cristal. Se puede prever la forma que tendrá este defecto analizando los tipos de **dislocaciones**, es decir, discontinuidades en la regularidad de la red, que existen en el seno de un cristal. La formación de estos defectos puede ser debida a la elevada velocidad de crecimiento del cristal, lo que hace que las partículas no tengan tiempo de situarse en la zona de menor energía potencial antes de verse atrapadas en otra posición por la deposición de la siguiente capa.



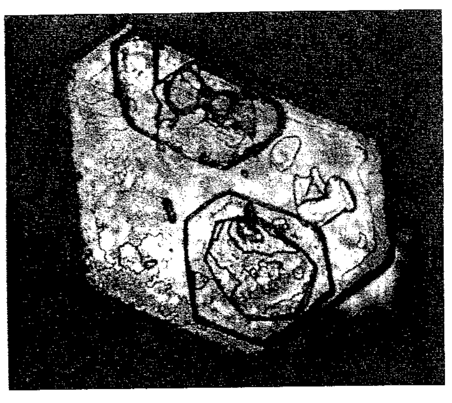
28.4 Una dislocación de tornillo se produce cuando una zona del cristal se desplaza una o más celdas unidad repecto a otra zona. El corte se extiende hasta el eje del tornillo. A medida que los átomos se sitúan a lo largo del escalón, la dislocación rota alrededor del eje y no desaparece.

Un tipo especial de dislocación es la **dislocación de tornillo** esquematizada en la Fig. 28.4. Imaginemos un corte en el cristal con las partículas situadas a su izquierda desplazadas hacia arriba la distancia correspondiente a una celda unidad. En este caso, las celdas unidad forman una espiral continua alrededor del extremo del corte, denominado el **eje del tornillo**. Un camino en círculo alrededor del eje del tornillo asciende en espiral hasta la parte superior del cristal, adoptando la forma de una rampa en espiral cuando la dislocación rompe la superficie.

El defecto superficial generado por una dislocación de tornillo es un escalón, posiblemente con esquinas, donde puede tener lugar el crecimiento. Las partículas que van llegando se sitúan

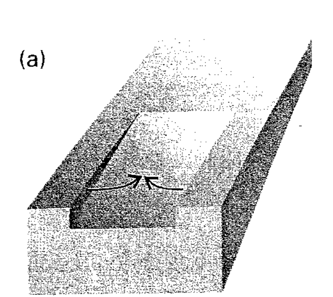


28.5 El crecimiento en espiral debido a la propagación del eje de tornillo es claramente visible en esta fotografía correspondiente a un cristal de un alcano (B.R. Jennings y V.J. Morris, *Atoms in contact*, Clarendon Press, Oxford (1974); cortesía del Dr. A.J. Forty).

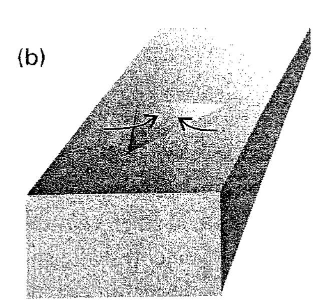


28.6 Algunas veces el aspecto del crecimiento espiral desaparece porque las terrazas se van llenando por una deposición adicional. Esto justifica el aspecto de este cristal de yoduro de cadmio (H.M. Rosenberg, *The solid state*, Clarendon Press, Oxford (1978).)

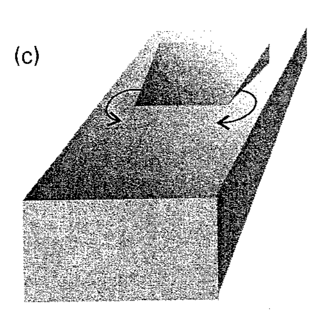
(a)



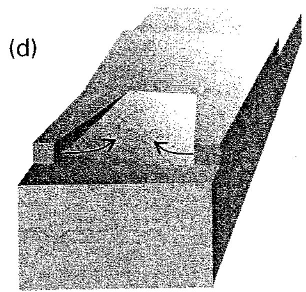
(b)



(c)



(d)



28.7 Dislocaciones de tornillo rotando en sentido contrario conducen a la formación de terrazas. Aquí se representan cuatro etapas de un ciclo de crecimiento. Una deposición posterior puede completar cada terraza.

en hilera sobre la rampa, de manera que las sucesivas filas modifican el escalón con un cierto ángulo respecto a la situación inicial. A medida que continúa la deposición, el escalón rota alrededor del eje del tornillo, de manera que no se elimina y el crecimiento puede continuar de forma indefinida. Se puede producir la deposición de varias capas, de modo que los bordes de las espirales se pueden convertir en escalones con una altura de varios átomos (Fig. 28.5).

La propagación de las espirales también puede conducir a la formación de terrazas (Fig. 28.6). Esto ocurre cuando crecen simultáneamente dislocaciones orientadas hacia la izquierda y hacia la derecha (Fig. 28.7). Cuando los defectos que rotan en sentidos contrarios se encuentran en circuitos sucesivos, se pueden formar capas sucesivas de átomos; las terrazas así formadas se pueden llenar por deposición adicional en sus bordes, obteniéndose planos cristalinos lisos.

La velocidad de crecimiento depende del plano cristalino, siendo las caras que crecen más lentamente las que determinan la apariencia del cristal. Este hecho se ilustra en la Figura 28.8, donde puede verse que, aunque la cara horizontal avance con mayor rapidez, al final desaparece y prevalecen las caras que crecen lentamente.

28.2 Composición de la superficie

Bajo condiciones normales, una superficie expuesta a un gas es bombardeada constantemente, de manera que una superficie recién preparada se recubre de una forma muy rápida. La velocidad con la que esto ocurre se puede estimar utilizando la teoría cinética de los gases y la expresión para el flujo de colisión (Ec. 24.3):

$$Z_W = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}} \qquad (1a)$$

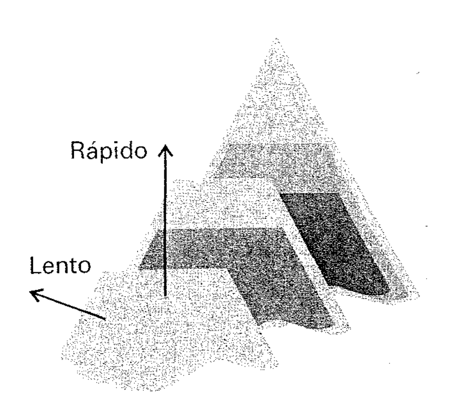
Una forma más práctica de esta ecuación es

$$Z_W = \frac{Z_0\,(p/\mathrm{Pa})}{\{(T/\mathrm{K})\,(M/(\mathrm{g\ mol^{-1}}))\}^{1/2}} \qquad Z_0 = 2.63 \times 10^{24}\ \mathrm{m^{-2}\ s^{-1}} \qquad (1b)$$

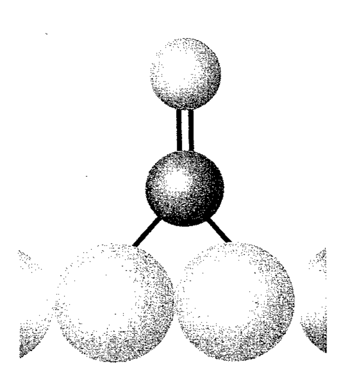
donde M es la masa molar del gas. Para el aire ($M \approx 29$ g mol^{-1}) a 1 atm y a 25°C, el flujo de colisión es 3×10^{27} m^{-2} s^{-1}. Dado que 1 m^2 de una superficie metálica contiene alrededor de 10^{19} átomos, cada átomo es golpeado unas 10^8 veces por segundo, de manera que aunque pocas colisiones conduzcan a adsorción, una superficie recién preparada permanece limpia durante muy poco tiempo.

(a) Técnicas de alto vacío

La manera obvia de mantener la superficie limpia es disminur la presión: si se reduce a 10^{-4} Pa (como en un sistema de vacío normal) el flujo de colisión disminuye hasta unos 10^{18} m^{-2} s^{-1},



28.8 Las caras de un cristal que crecen más lentamente determinan su apariencia externa. Aquí se representan tres etapas sucesivas del crecimiento.



1 Posición puente

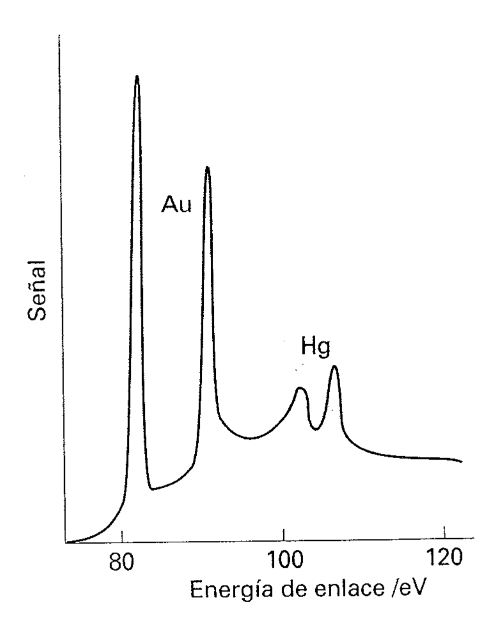
lo que corresponde a un impacto por cada átomo superficial cada 0.1 s. Sin embargo, este tiempo es aún demasiado pequeño para la mayoría de los experimentos, requiriéndose técnicas de **ultra alto vacío** (UHV) donde habitualmente se utilizan presiones de 10^{-7} Pa ($Z_W = 10^{15}$ m^{-2} s^{-1}), aunque se puede llegar a 10^{-9} Pa ($Z_W = 10^{13}$ m^{-2} s^{-1}) en casos especiales. Estas frecuencias de colisión corresponden a un impacto por átomo superficial cada 10^5-10^6 s, es decir, alrededor de una vez al día.

El diseño de un aparato de UHV típico se hace de manera que permita calentar la parte que contendrá la muestra a 150-250°C durante varias horas para eliminar las moléculas de gas de las paredes. Todas las llaves y cierres son metálicos para evitar la contaminación por grasas. Normalmente, la muestra está en forma de lámina delgada, filamento o punta fina. Cuando interesa estudiar el papel de un plano cristalino concreto, la muestra es un monocristal con una cara recién preparada. La limpieza inicial de la superficie se consigue ya sea calentándola electricamente, o bien bombardeándola con iones gaseosos acelerados. Este último procedimiento requiere más cuidado porque el bombardeo puede deteriorar la estructura superficial, convirtiéndola en un conglomerado amorfo de átomos, siendo necesario un recocido posterior a temperatura elevada para devolver la superficie a su estado inicial.

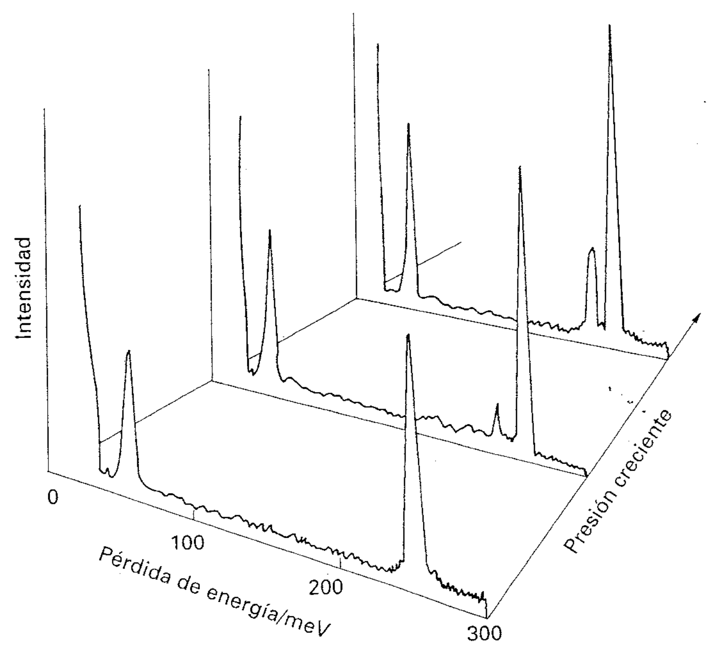
(b) Técnicas de ionización

La composición de la superficie se puede determinar con diferentes técnicas de ionización, que también se suelen utilizar para detectar posibles contaminaciones después de la limpieza o la presencia de capas de sustancias adsorbidas. La característica común de estas técnicas es que la **profundidad de escape de los electrones**, la profundidad máxima de la que pueden escapar los electrones, está alrededor de 0.1-1.0 nm, lo que asegura que sólo contribuyen las especies superficiales.

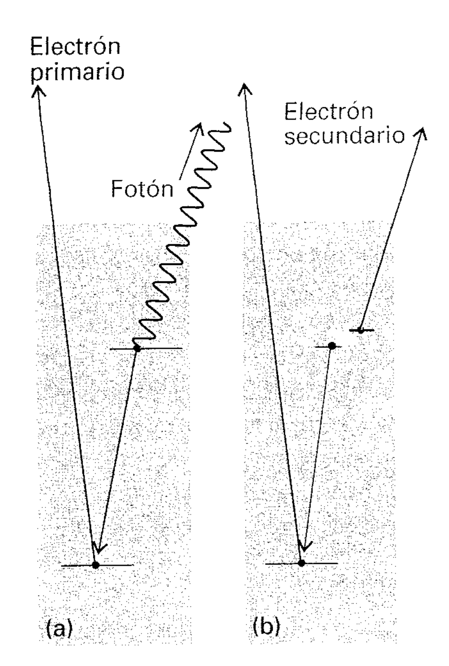
Una de las técnicas utilizadas es la espectroscopia fotoelectrónica (Sección 17.8) que, en estudios de superficies, se suele denominar **espectroscopia de fotoemisión**. Se pueden utilizar rayos X o radiación ultravioleta altamente ionizante, de energía comprendida en el intervalo 5-40 eV, dando lugar a las técnicas denominadas XPS y UPS, respectivamente. La técnica XPS, que analiza las energías de enlace de capas internas, es capaz de identificar los



28.9 Espectro de emisión fotoelectrónica de rayos X de una muestra de oro contaminada con una capa superficial de mercurio. [M.W. Roberts y C.S. McKee, *Chemistry of the metal-gas interface*, Oxford (1978).]



28.10 Espectro de pérdida de energía de electrones del CO adsorbido sobre Pt(111). Se muestran los resultados para tres presiones distintas. Obsérvese el crecimiento del pico adicional a 200 meV (1600 cm^{-1}). (Espectros proporcionados por el Profesor H. Ibach.)



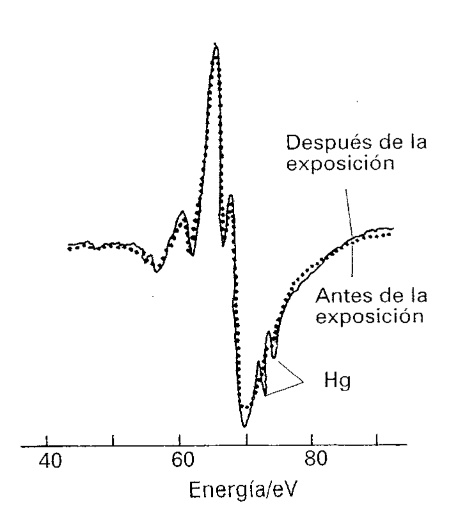
28.11 Cuando se expulsa un electrón de un sólido (a) otro electrón de mayor energía puede ocupar el orbital vacante y emitir un fotón de rayos X; es la fluorescencia de rayos X. Alternativamente, (b) el electrón que ocupa el orbital puede ceder su energía a otro electrón que es expulsado en el efecto Auger.

materiales presentes (Fig. 28.9), mientras que la técnica UPS, que analiza los electrones proyectados desde las capas de valencia, es más útil para establecer las características del enlace y los detalles de las estructuras electrónicas de las capas de valencia de las sustancias superficiales. Su utilidad reside en su capacidad para establecer qué orbitales del adsorbato están implicados en el enlace con el sustrato. Por ejemplo, la diferencia principal entre los resultados de fotoemisión obtenidos para el benceno libre o el benceno adsorbido sobre paladio reside en las energías de los electrones π. Se cree que esta diferencia es debida a que las moléculas de C_6H_6 están paralelas a la superficie y se unen a ella mediante los orbitales π, mientras que la piridina (C_6H_5N) está situada de forma más o menos perpendicular a la superficie, formando un enlace σ mediante los electrones libres del nitrógeno.

(c) Espectroscopia de pérdida de energía

Se han desarrollado diferentes tipos de espectroscopias vibracionales para estudiar adsorbatos y ver si ha tenido lugar algún proceso de disociación. Las espectroscopias de infrarrojo y Raman han mejorado sensiblemente con el desarrollo del láser y las técnicas de transformada de Fourier, habiendo superado ampliamente las dificultades debidas a las bajas intensidades generadas por los bajos recubrimientos superficiales que normalmente se obtienen en el laboratorio. La **dispersión Raman superficial amplificada** (SERS) hace que la técnica de Raman sea útil para estudiar superficies, a pesar de la debilidad de señal intrínseca de la técnica: el gran enriquecimiento, que puede alcanzar un factor de 10^6 en superficies de plata rugosas, es debido, en parte, a las acumulaciones locales de densidad electrónica en los defectos de la superficie rugosa y en las zonas donde se producen enlaces. Las intensidades Raman continúan siendo un problema para superficies cristalinas planas, de manera que la SERS es sólo útil para ciertos metales.

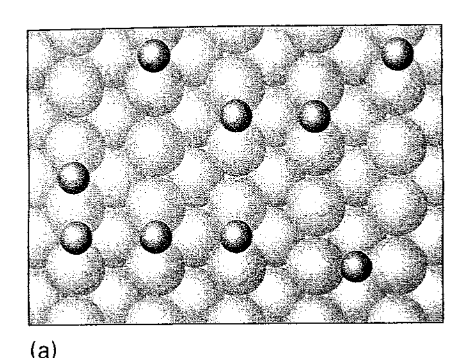
Una versión híbrida entre la espectroscopia de fotoemisión y la espectroscopia vibracional es la **espectroscopia de pérdida de energía electrónica** (EELS o HREELS, donde HR significa alta resolución) en la que se registra la pérdida de energía experimentada por un haz de electrones cuando es reflejado por una superficie. De igual manera que en la espectroscopia Raman óptica, el espectro de pérdida de energía se puede interpretar en función del espectro vibracional del adsorbato. En esta técnica se alcanza una alta resolución y sensibilidad, siendo sensible a elementos ligeros a los que no lo son las técnicas de rayos X. Se pueden detectar cantidades muy pequeñas de adsorbato, habiéndose publicado que en una muestra se detectaron 48 átomos de fósforo. Como un ejemplo de esta técnica, la Fig. 28.10 muestra la respuesta de EELS para el CO sobre la cara (111) de un cristal de platino para distintos valores del recubrimiento. El pico principal es debido a un CO ligado perpendicularmente a la superficie por un solo átomo de Pt. A medida que aumenta el recubrimiento, crece un pequeño pico vecino debido a un CO ligado a dos átomos de Pt en una posición de puente como en (1).



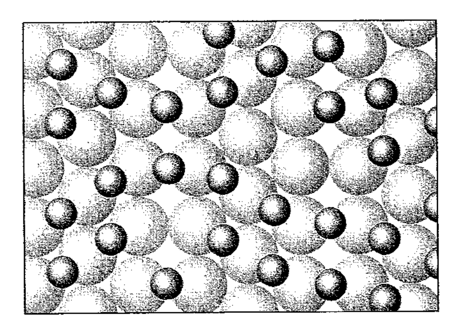
28.12 Espectro Auger de la misma muestra utilizada para la Fig. 28.9, obtenido antes y después de la deposición de mercurio. [M.W. Roberts y C.S. McKee, *Chemistry of the metal-gas interface*, Oxford (1978).]

(d) Espectroscopia electrónica Auger

La **espectroscopia electrónica Auger** (AES) es una técnica muy importante, ampliamente utilizada en la industria microelectrónica. El **efecto Auger** es la emisión de un segundo electrón después de que una radiación de alta energía haya expulsado el primero. El primer electrón deja al salir un hueco en un orbital interno que es ocupado por otro electrón de un orbital de mayor energía. La energía que se desprende puede conducir a la generación de radiación, denominada **fluorescencia de rayos X** (Fig. 28.11a) o a la expulsión de otro electrón (Fig. 28.11b), que es el electrón secundario del efecto Auger. Las energías de los electrones secundarios son características de cada material, de manera que el efecto Auger sirve para identificar los compuestos en una muestra (Fig. 28.12). En la práctica, el espectro Auger no se obtiene irradiando la muestra con radiación electromagnética, sino con un haz de electrones de energía comprendida entre 1 y 5 keV. En la **microscopia electrónica de barrido Auger** (SAM), se barre la superficie con el haz de electrones finamente enfocado y se registra un mapa de composición; la resolución puede ser de unos 50 nm.



(a)



(b)

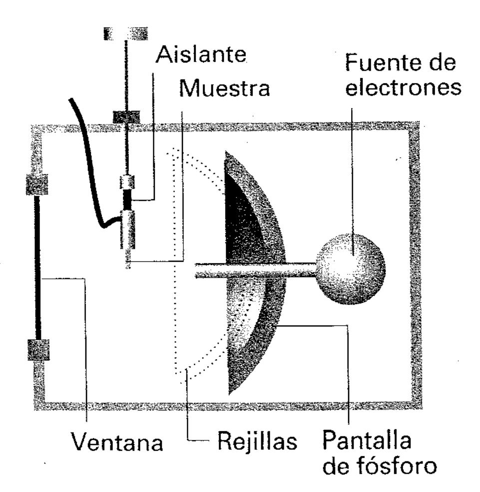
28.13 Reestructuración de una superficie que algunas veces acompaña a una quimioadsorción. Los diagramas ilustran los cambios que tienen lugar cuando el CO se adsorbe sobre la cara (111) del paladio. (a) Hasta 0.3 monocapas la estructura superficial no está modificada. (b) Estructura metaestable producida a bajas temperaturas cuando la superficie está saturada.

La técnica conocida como **espectroscopia de estructura fina de absorción de rayos X extendida superficialmente** (SEXAFS) utiliza la intensa radiación de rayos X originada por un sincrotón. La técnica analiza las oscilaciones de la absorbancia de rayos X que aparecen en la zona de alta frecuencia de la banda de absorción de un sustrato (al principio de una banda). Estas oscilaciones son debidas a una interferencia mecanocuántica entre la función de onda de un electrón fotoproyectado y partes de esta función de onda que son dispersadas por los átomos vecinos. Si las ondas interfieren destructivamente, la probabilidad de que aparezca el fotoelectrón es inferior y, consecuentemente, la absorción de rayos X es más baja. Si las ondas interfieren constructivamente, la amplitud del fotoelectrón es mayor, su probabilidad de aparición es más alta y la absorción de rayos X es mayor. Por tanto, las oscilaciones contienen información acerca del número y de las distancias entre átomos vecinos. Tales estudios muestran que las superficies sólidas son más plásticas de lo que se imaginaba y que sufren procesos de **reconstrucción**, una modificación estructural en respuesta a los adsorbatos presentes. La Fig. 28.13 muestra un ejemplo en el que se observa cómo la superficie de paladio se reconstruye de diferente manera y en diferente extensión a diversas temperaturas y variando el recubrimiento de CO.

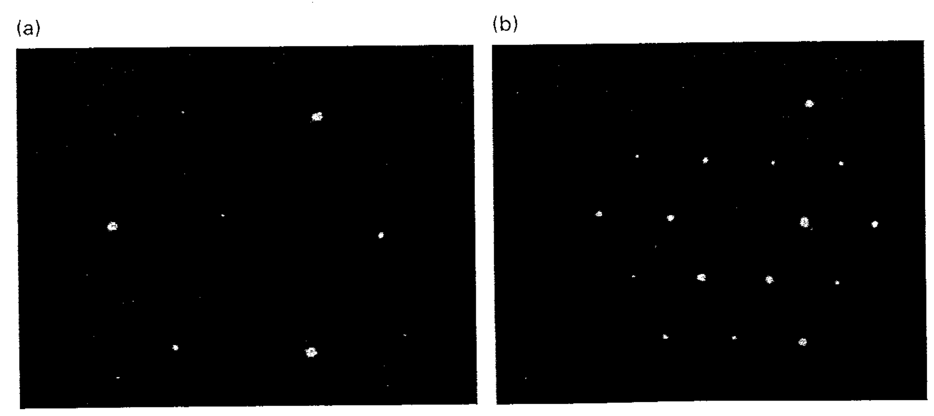
(e) Difracción de electrones de baja energía

Una de las técnicas que proporciona más información sobre la situación de los átomos cerca de la superficie es la **difracción de electrones de baja energía** (LEED). Esta técnica es esencialmente la difracción electrónica descrita en la Sección 21.10, pero la muestra es ahora la superficie de un sólido. La utilización de electrones de baja energía (en el intervalo 10-200 eV, que corresponden a longitudes de onda de 100-400 pm) asegura que sólo difractan los átomos de la superficie o cercanos a ella. La Fig. 28.14 muestra el dispositivo experimental y en la Fig. 28.15 se pueden ver diagramas de LEED típicos obtenidos fotografiando la pantalla fluorescente a través de la ventana.

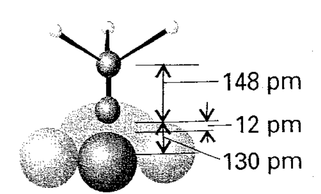
El diagrama de LEED proporciona la estructura bidimensional de la superficie. Estudiando la dependencia entre las intensidades de difracción y la energía del haz de electrones, también es posible inferir algunos detalles sobre la situación vertical de los átomos y medir el grosor de la capa superficial, pero la interpretación de los datos de LEED es mucho más compleja que la de la difracción de rayos X de toda la muestra. El diagrama es nítido si la superficie está bien ordenada a distancias grandes comparadas con la longitud de onda del haz de electrones incidente, lo que en la práctica significa que se obtienen diagramas nítidos para superficies ordenadas a lo largo de unos 20 nm o más; diagramas difusos indican una superficie pobremente ordenada o la presencia de impurezas. Si el diagrama de LEED no se corresponde con el esperado por extrapolación de la estructura del seno del sólido, o bien se ha producido una reconstrucción de la superficie o bien la capa adsorbida tiene su propio orden.

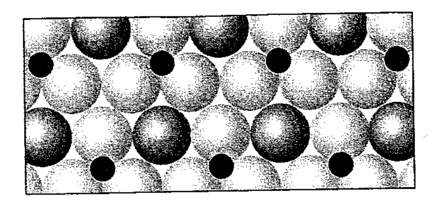


28.14 Diagrama esquemático del aparato utilizado en un experimento de LEED. Los electrones difractados por las capas superficiales se detectan por la fluorescencia que generan en la pantalla de fósforo.



28.15 Fotografías de LEED de (a) una superficie limpia de platino y (b) después de su exposición a propino, $CH_3C{\equiv}CH$. (Fotografías suministradas por el Profesor G.A. Samorjai.)





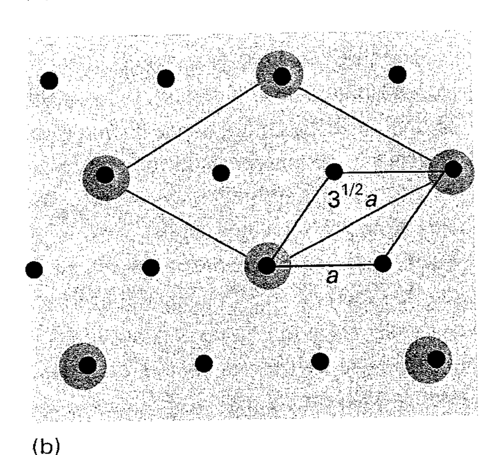
28.16 Estructura de una superficie justo antes del enlace de un CH_3C– a una cara (111) de rodio a 300 K y los cambios de posición de los átomos metálicos que acompañan a la quimioadsorción.

Los experimentos de LEED muestran que la superficie de un cristal normalmente no tiene la misma forma que un corte a través de todo el cristal. Por regla general, se ha hallado que las superficies metálicas son simples truncamientos de la red, pero con la distancia entre la capa exterior de átomos y la siguiente contraída alrededor de un 5 %, mientras que en los semiconductores normalmente se reconstruyen varias capas. Los sólidos iónicos también experimentan reconstrucciones: en el fluoruro de litio los iones F^- y Li^+ cercanos a la superficie aparentemente se sitúan en planos ligeramente distintos. La Fig. 28.16 muestra un ejemplo real, correspondiente al CH_3C– adsorbido sobre un plano (111) del rodio, del detalle que se puede conseguir mediante la técnica LEED.

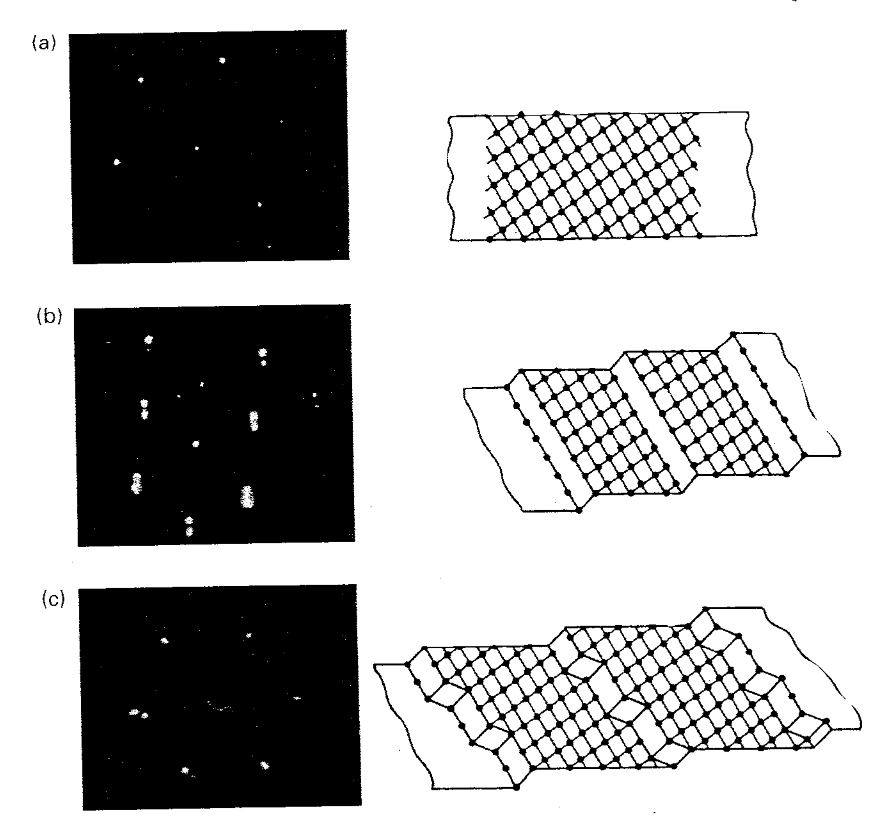
Para describir la situación de los átomos en una superficie se ha desarrollado un método muy sencillo. Así, la situación correspondiente a la celda unidad se denomina **estructura del sustrato** y se simboliza por (1 × 1): la estructura del sustrato de la cara (111) del metal M se designaría M(111)-(1 × 1). Una especie adsorbida A con la misma estructura sería (1 × 1)-A, de manera que una monocapa de átomos de oxígeno en la cara (111) del silicio se denotaría como Si(111)-(1 × 1)-O.

Una estructura superficial con una celda unidad cuyo lado es el doble de la celda unidad del sustrato se representa por (2 × 2) y, en general, el tamaño relativo se representa mediante ($n \times m$), como se ilustra para dos casos generales en la Fig. 28.17. Otras veces, los átomos superficiales forman una red que ha rotado respecto a la del sustrato. Por ejemplo, una red que ha rotado 45° se indicaría con $R45°$, como en $(2^{1/2} \times 2^{1/2})R45°$.

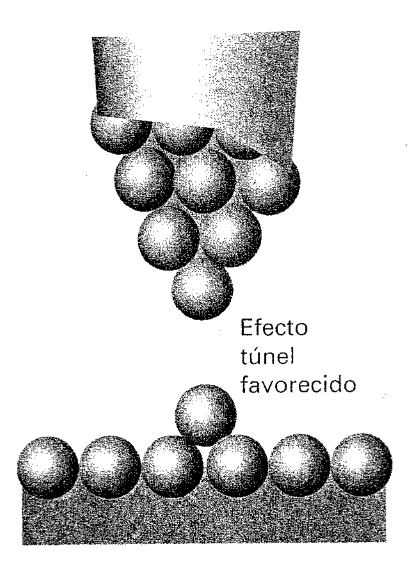
A partir de los diagramas de LEED se puede observar la presencia de terrazas, escalones y esquinas, pudiéndose determinar su densidad superficial (el número de defectos en una zona dividido por el área de dicha zona). Más tarde se verá la importancia de este tipo de medidas. La Figura 28.18 muestra tres ejemplos de cómo la presencia de escalones y esqui-



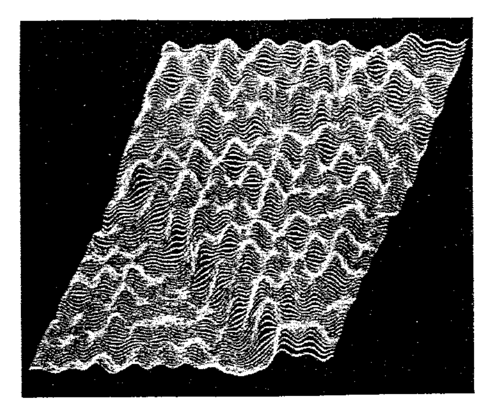
28.17 Designación de dos capas superficiales adsorbidas: (a) $(2^{1/2} \times 2^{1/2})R45°$, (b) $(3^{1/2} \times 3^{1/2})R30°$.



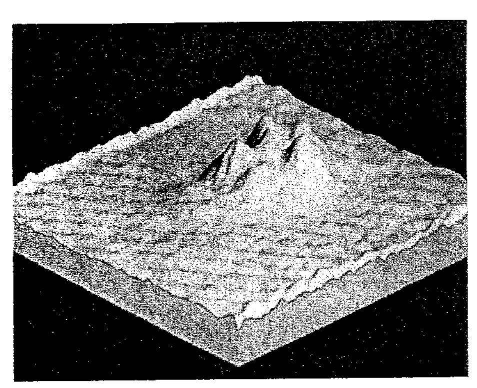
28.18 Los diagramas de LEED se pueden utilizar para determinar la densidad de defectos superficiales. Las fotografías corresponden a una superficie de platino con (a) baja densidad de defectos, (b) escalones regulares separados por unos seis átomos y (c) escalones regulares con esquinas. (Fotografías suministradas por el Profesor G.A. Samorjai.)



28.19 Representación de una punta de un microscopio de efecto túnel y de la superficie sobre la que está situada. La probabilidad túnel de los electrones varía exponencialmente con la separación entre la punta y la superficie, de manera que la intensidad (representada mediante la banda verde) es representativa de las variaciones a escala atómica de la topografía de la superficie.



28.20 Imagen típica que se puede obtener con la microscopia de efecto túnel. La muestra es una superficie de silicio y el escalón tiene un átomo de altura. (Sang-il Park y C.F. Quaite.)



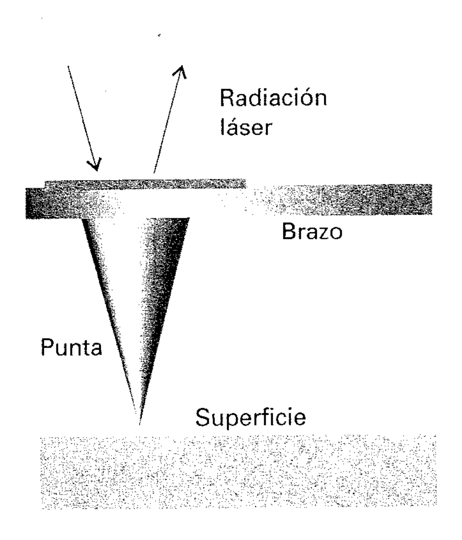
28.21 Imagen obtenida mediante espectroscopia de efecto túnel de una molécula de un cristal líquido (5-nonil-2-nonoxilfenilpirimidina) adsorbida sobre una superficie de grafito. (J.S. Foster y al., *Nature* 338, 137 (1988).)

nas afecta a un diagrama. Las muestras se obtuvieron cortando un cristal a diferentes ángulos respecto a un plano de átomos: cuando el corte es paralelo al plano sólo se obtienen terrazas, de manera que la densidad de escalones aumenta cuando lo hace el ángulo de corte. La observación de estructura adicional en los diagramas de LEED, si no es borrosa, muestra que los escalones están dispuestos regularmente.

(f) Microscopias de efecto túnel y de fuerzas atómicas

El componente central en la **microscopia de efecto túnel** (STM) es una aguja de platino-rodio o tungsteno que pasa por encima de una superficie de un material conductor. Cuando la punta de la aguja está muy cerca de la superficie, los electrones pueden pasar por efecto túnel a través de la separación (Fig. 28.19). Si se utiliza el modo de operación de corriente constante, la punta se mueve arriba y abajo según la forma de la superficie y se puede obtener la topografía de dicha superficie a escala atómica, incluyendo cualquier adsorbato. El movimiento vertical de la punta se puede conseguir fijándola a un cilindro piezoeléctrico, que se contrae o se expande dependiendo de la diferencia de potencial que experimenta. En el modo de *z* constante, la posición vertical de la punta se mantiene constante y se registra la intensidad. Dado que la probabilidad túnel es muy sensible al tamaño de la separación (Sección 12.3), el microscopio puede detectar variaciones muy pequeñas, a escala atómica, en la altura de la superficie. La Fig. 28.20 muestra un ejemplo de la imagen que se obtiene de una superficie limpia, donde el gran escalón tiene sólo la altura de un átomo. En la Fig. 28.21 se puede ver una demostración espectacular de la capacidad de la técnica para mostrar la forma de especies adsorbidas, que en este caso corresponde a una única molécula de un cristal líquido adsorbida sobre una superficie.

En la **microscopia de fuerzas atómicas** (AFM) se barre la superficie mediante una aguja sujeta a un brazo (Fig. 28.22). La fuerza ejercida por la superficie o por cualquier adsorbato empuja o acerca la aguja, provocando una desviación del brazo que se registra por interferometria o mediante un láser. Esta técnica es aplicable a superficies no conductoras, dado que no es necesaria ninguna corriente entre la muestra y la prueba.



28.22 Una representación de la punta de un microscopio de fuerzas atómicas. La aguja responde a un simple átomo; la desviación del brazo se registra utilizando la radiación láser reflejada por un pequeño espejo.

(g) Técnicas de haces moleculares

Aunque se han realizado estudios interesantes simplemente exponiendo una superficie a un gas, en los trabajos más recientes se utiliza cada vez más la **dispersión de haces moleculares** (MBS), cuya ventaja radica en que permite investigar la actividad de un plano cristalino determinado

dirigiendo el haz hacia una superficie orientada con una densidad de escalones y esquinas conocida (medida mediante LEED). Además, si el adsorbato reacciona en la superficie, se pueden analizar los productos (y su distribución angular) al ser expulsados de la superficie y pasar a un espectrómetro de masas. Otra ventaja es que se puede medir el tiempo de "vuelo" de una partícula e interpretarlo en función de su tiempo de residencia en la superficie, obteniéndose una representación detallada de los procesos que tienen lugar durante una reacción superficial.

Adsorción en superficies

La extensión de superficie cubierta se expresa normalmente mediante la **fracción de recubrimiento**, θ:

$$\theta = \frac{\text{número de centros activos ocupados}}{\text{número de centros activos disponibles}} \quad [2]$$

A menudo, el recubrimiento se expresa en función del volumen adsorbido como $\theta = V/V_\infty$, donde V_∞ es el volumen de adsorbato correspondiente a una monocapa completa. La **velocidad de adsorción**, $d\theta/dt$, es la velocidad de variación del recubrimiento superficial que se puede determinar midiendo la variación del recubrimiento con el tiempo.

Entre las técnicas principales utilizadas para medir $d\theta/dt$, cabe señalar los métodos de flujo, en los que la misma muestra actúa como una bomba ya que la adsorción elimina las partículas del gas. Normalmente, se controlan las velocidades de flujo del gas que entra y sale del sistema: la diferencia es el flujo de gas fijado por la muestra; integrando este flujo se obtiene el recubrimiento en cada momento. En la **desorción en flash**, se calienta la muestra bruscamente (eléctricamente) y el incremento de presión resultante se relaciona con la cantidad de gas adsorbida inicialmente. La interpretación puede estar afectada por la desorción de algún compuesto (por ejemplo, WO_3 a partir de oxígeno y tungsteno). También se puede utilizar la **gravimetría**, en la que se pesa la muestra en una microbalanza durante el experimento, o los trazadores radiactivos. En este caso, se mide la radiactividad de la muestra después de exponerla a un gas marcado isotópicamente.

Tabla 28.1* Entalpías de fisioadsorción máximas observadas, $\Delta_{ad}H^\ominus/(\text{kJ mol}^{-1})$

CH_4	−21
H_2	−84
H_2O	−59
N_2	−21

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos* al final del volumen.

Tabla 28.2* Entalpías de quimioadsorción, $\Delta_{ad}H^\ominus/(\text{kJ mol}^{-1})$

Adsorbato	Adsorbente (sustrato)		
	Cr	Fe	Ni
C_2H_4	−427	−285	−243
CO		−192	
H_2	−188	−134	
NH_3		−188	−155

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos.*

28.3 Fisioadsorción y quimioadsorción

Los átomos y moléculas se pueden unir a la superficie de dos maneras. En la **fisioadsorción** (abreviatura de "adsorción física") se produce una interacción de van der Waals (por ejemplo, una dispersión o una interacción dipolar) entre el adsorbato y el sustrato. Las interacciones de van der Waals son de largo alcance, pero son débiles, de manera que la energía desprendida cuando una molécula se fisioadsorbe es del mismo orden de magnitud que la entalpía de condensación. Este energía puede ser absorbida en forma de vibración de la red y disipada como calor, de manera que la partícula que va rebotando sobre la superficie perderá gradualmente su energía y finalmente se adsorberá en un proceso denominado **acomodación**. La entalpía de fisioadsorción se puede medir registrando el incremento de temperatura de una muestra de capacidad calorífica conocida, siendo los valores normales de alrededor de 20 kJ mol^{-1} (Tabla 28.1). Esta energía es insuficiente para provocar la rotura de un enlace por lo que la molécula fisioadsordida conserva su identidad, aunque puede estar distorsionada por la presencia de la superficie.

(a) Quimioadsorción

En la **quimioadsorción** (abreviatura de "adsorción química") las moléculas o átomos se unen a la superficie formando un enlace químico, normalmente covalente, tendiendo a buscar posiciones que maximicen su número de coordinación con el sustrato. Las entalpías de quimioadsorción son mucho mayores que las de fisioadsorción, estando alrededor de los 200 kJ mol^{-1} (Tabla 28.2). La distancia entre la superficie y el átomo más cercano del adsorbato es también mucho menor en la quimioadsorción que en la fisioadsorción. Una molécula adsorbida químicamente se puede disociar ante la demanda de las valencias no satura-

das de los átomos superficiales, siendo la existencia en la superficie de estos fragmentos moleculares una de las razones por la que las superficies sólidas catalizan reacciones.

Excepto en casos particulares, la quimioadsorción debe ser exotérmica. Un proceso espontáneo requiere que $\Delta G < 0$ y, dado que la libertad traslacional del adsorbato se reduce al adsorberse, ΔS es negativa y para que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ sea negativa, ΔH debe serlo tambien (proceso exotérmico). Puede darse una excepción si el adsorbato se disocia y tiene una movilidad traslacional elevada en la superficie, como por ejemplo el H_2, que se adsorbe endotérmicamente sobre el vidrio porque se produce un gran incremento de entropía traslacional (acompañando a la disociación de la molécula en átomos, que se mueven con bastante libertad sobre la superficie). En este caso, la variación de entropía del proceso H_2 (g) $\rightarrow$ 2H (vidrio) es lo suficientemente positiva como para compensar la pequeña variación positiva de entalpía.

La entalpía de adsorción suele ser la prueba principal para distinguir entre fisioadsorción y quimioadsorción. Se considera que valores menos negativos que -25 kJ mol^{-1} corresponden a una fisioadsorción y valores más negativos de unos -40 kJ mol^{-1} corresponden a una quimioadsorción. Sin embargo, este criterio no es del todo seguro y actualmente se recurre a técnicas espectroscópicas para identificar la especie adsorbida.

Las entalpías de adsorción dependen de la extensión de superficie cubierta, fundamentalmente porque las partículas de adsorbato interaccionan: si las partículas se repelen (como para el CO sobre paladio) la adsorción es menos exotérmica (la entalpía de adsorción es menos negativa) al aumentar el recubrimiento. Los estudios realizados mediante LEED muestran que tales especies se sitúan sobre la superficie de un modo desordenado hasta que las exigencias de empaquetamiento las obligan a ordenarse. Si las partículas de adsorbato se atraen (como en el O_2 sobre tungsteno) tienden a agruparse en islas y el crecimiento ocurre por los bordes de estas islas. Por otra parte, estos adsorbatos presentan transiciones orden-desorden cuando se calientan lo bastante como para que el movimiento térmico supere las interacciones entre partículas, pero no lo suficiente para llegar a la desorción.

28.4 Isotermas de adsorción

Los gases libre y adsorbido están en un equilibrio dinámico, planteándose una dependencia del recubrimiento de la superficie con el gas situado sobre ella. La variación de θ con la presión a una temperatura determinada se denomina **isoterma de adsorción**.

(a) La isoterma de Langmuir

La isoterma que, siendo físicamente posible, es la más sencilla, está basada en tres supuestos:

1. La adsorción no puede tener lugar más allá de una monocapa.
2. Todos los centros activos de adsorción son equivalentes y la superficie es uniforme (esto es, la superficie es perfectamente plana a escala microscópica).
3. La capacidad de una molécula para adsorberse en un centro determinado es independiente de la ocupación de los centros vecinos.

El equilibrio dinámico es

$$\text{A (g)} + \text{M (superficie)} \rightleftharpoons \text{AM (superficie)}$$

con constantes de velocidad k_a para la adsorción y k_d para la desorción. La velocidad de variación del recubrimiento debido a la adsorción es proporcional a la presión parcial de A, p, y al número de centros activos vacantes $N(1-\theta)$, siendo N el número total de centros activos:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a pN(1-\theta) \tag{3}$$

La velocidad de variación del recubrimiento debido a la desorción es proporcional al número de especies adsorbidas, $N\theta$:

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d N\theta \qquad (4)$$

En el equilibrio no hay cambio neto (la suma de las dos velocidades es cero), de manera que despejando θ se obtiene la **isoterma de Langmuir**:

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \qquad K = \frac{k_a}{k_d} \qquad (5)$$

Ejemplo 28.1 Utilización de la isoterma de Langmuir

Los datos siguientes corresponden a la adsorción de CO sobre carbón a 273 K. Confirmar que los datos se ajustan a una isoterma de Langmuir, calcular la constante K y el volumen correspondiente al recubrimiento máximo. En todos los casos V se ha corregido a 1 atm.

p/Torr	100	200	300	400	500	600	700
V/cm^3	10.2	18.6	25.5	31.5	36.9	41.6	46.1

Método A partir de la Ec. 5,

$$Kp\theta + \theta = Kp$$

Con $\theta = V/V_\infty$, siendo V_∞ el volumen correspondiente al recubrimiento completo; esta expresión se puede reordenar como:

$$\frac{p}{V} = \frac{p}{V_\infty} + \frac{1}{KV_\infty}$$

Por tanto, la representación de p/V frente a p debe ser una línea recta de pendiente $1/V_\infty$ y ordenada en el origen $1/KV_\infty$.

Respuesta Los datos para la representación són:

p/Torr	100	200	300	400	500	600	700
(p/Torr)/(V/cm^3)	9.80	10.8	11.8	12.7	13.6	14.4	15.2

Los puntos están representados en la Fig. 28.23. La pendiente, por mínimos cuadrados, es 0.00904, de manera que V_∞ = 111 cm^3. La ordenada en el origen es 8.99, de manera que

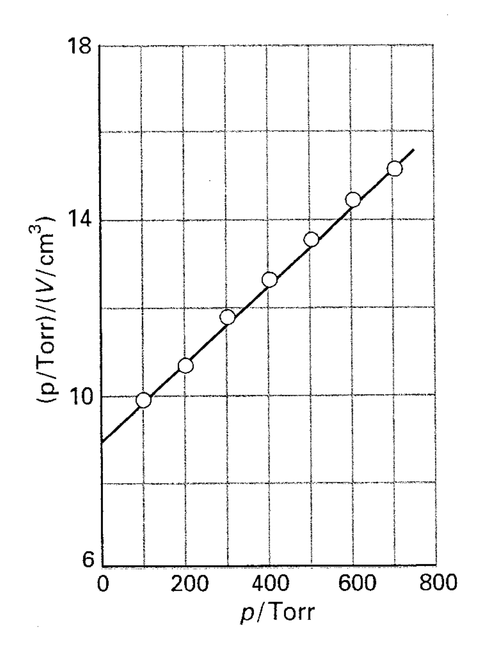
$$K = \frac{1}{(111\ \text{cm}^3) \times (8.99\ \text{Torr cm}^{-3})} = 1.00 \times 10^{-3}\ \text{Torr}^{-1}$$

Comentario A recubrimientos elevados, los datos podrían desviarse de la linealidad. Las unidades de K son 1/presión.

Autoevaluación 28.1 Repetir los cálculos para los siguientes datos:

p/Torr	100	200	300	400	500	600	700
V/cm^3	10.3	19.3	27.3	34.1	40.0	45.5	48.0

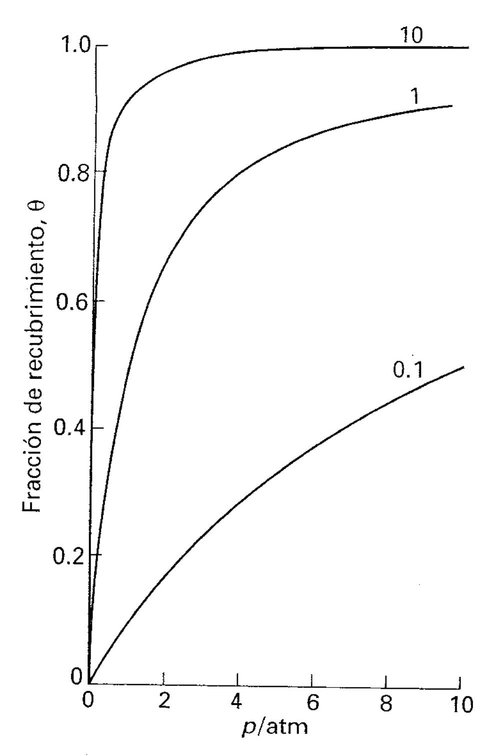
[128 cm^3, 8.89 × 10^{-4} Torr^{-1}]



28.23 Representación de los datos del Ejemplo 28.1. Tal y como se observa en este caso, la isoterma de Langmuir prevé la obtención de una línea recta cuando se representa p/V frente a p.

Para una adsorción con disociación, la velocidad de adsorción es proporcional a la presión y a la probabilidad de que ambos átomos encuentren posiciones adecuadas, lo que es proporcional al cuadrado del número de centros activos vacantes,

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a p \{N(1 - \theta)\}^2 \qquad (6)$$



28.24 Isoterma de Langmuir para una adsorción disociativa ($X_2 \rightarrow 2X$) para distintos valores de K.

La velocidad de desorción es proporcional a la frecuencia de encuentro de los átomos sobre la superficie y, por tanto, es de segundo orden respecto al número de átomos presentes:

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d(N\theta)^2 \qquad (7)$$

La condición de equilibrio conduce a la isoterma:

$$\theta = \frac{(Kp)^{1/2}}{1 + (Kp)^{1/2}} \qquad (8)$$

El recubrimiento depende menos de la presión que en una adsorción no disociativa.

Las Figs. 28.24 y 28.25 muestran la forma de las isotermas de Langmuir con y sin disociación. El recubrimiento aumenta con la presión y se aproxima a 1 a muy altas presiones, cuando el gas se ve forzado a ocupar todos los centros vacantes. A diferentes temperaturas se obtienen diferentes curvas (y, por tanto, valores de K), de modo que la dependencia de K con la temperatura se puede utilizar para determinar la **entalpía de adsorción isostérica**, $\Delta_{ad}H^{\ominus}$, la entalpía de adsorción estándar a un recubrimiento determinado. Para determinar dicha entalpía, hay que tener en cuenta que K es esencialmente una constante de equilibrio y utilizar la ecuación de van't Hoff (Ec. 9.24),

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_\theta = \frac{\Delta_{ad}H^{\ominus}}{RT^2} \qquad (9)$$

Ejemplo 28.2 Medida de una entalpía de adsorción isostérica

Los siguientes datos muestran las presiones de CO necesarias para que el volumen de adsorción (corregido a 1 atm y 273 K) sea de 10.0 cm ^{3} utilizando la misma muestra del Ejemplo 28.1. Calcular la entalpía de adsorción correspondiente a este recubrimiento.

T/K	200	210	220	230	240	250
p/Torr	30.0	37.1	45.2	54.0	63.5	73.9

Método La isoterma de Langmuir se puede reescribir como

$$Kp = \frac{\theta}{1-\theta}$$

Por tanto, cuando θ es constante,

$$\ln K + \ln p = \text{constante}$$

A partir de la Ec. 9 se deduce que

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\theta = -\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_\theta = -\frac{\Delta_{ad}H^{\ominus}}{RT^2}$$

Con $d(1/T)/dT = -1/T^2$, esta expresión resulta

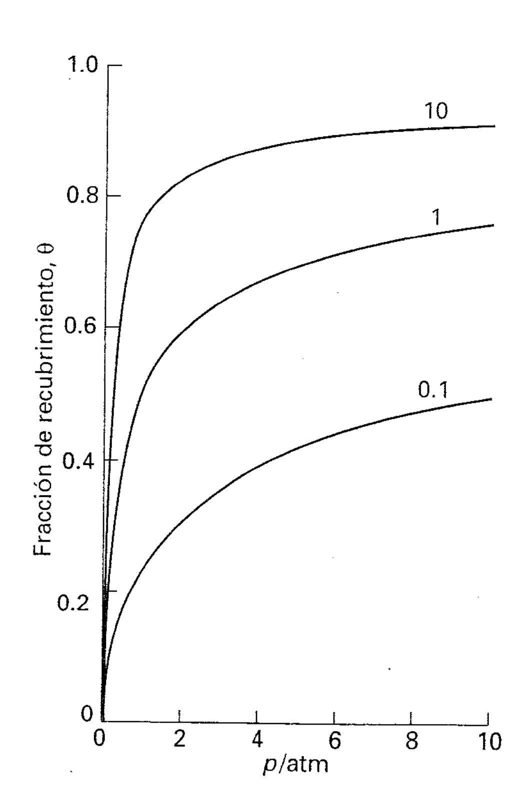
$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial(1/T)}\right)_\theta = \frac{\Delta_{ad}H^{\ominus}}{R}$$

Por lo tanto, la representación de $\ln p$ respecto a $1/T$ debe ser una línea recta de pendiente $\Delta_{ad}H^{\ominus}/R$.

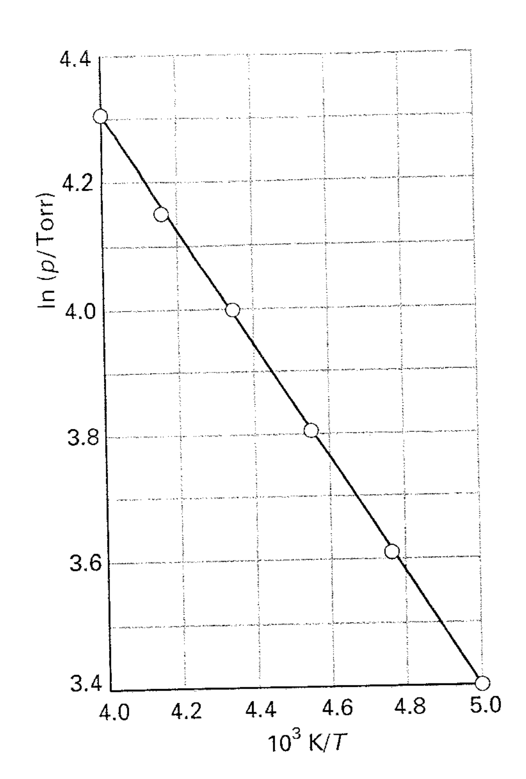
Respuesta Se construye la siguiente tabla:

T/K	200	210	220	230	240	250
10^3 T/K	5.00	4.76	4.55	4.35	4.17	4.00
ln (p/Torr)	3.40	3.61	3.81	3.99	4.15	4.30

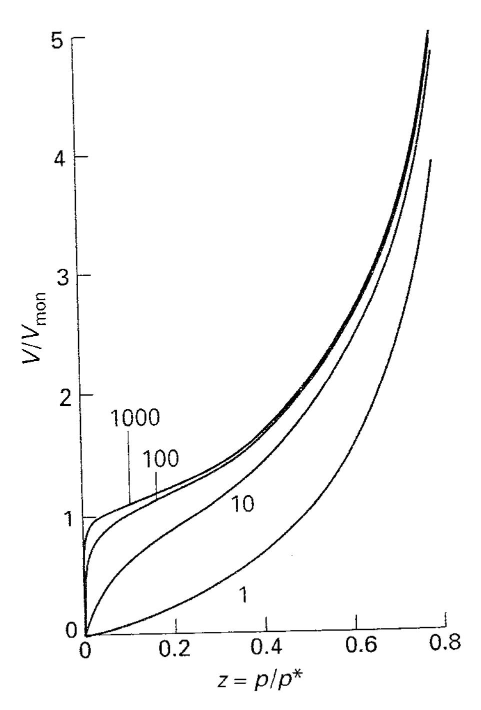
Los puntos están representados en la Fig. 28.26. La pendiente (por mínimos cuadrados) es −0.904, luego $\Delta_{ad}H^{\ominus} = -(0.904 \times 10^3 \text{ K}) \times R = -7.50$ kJ mol^{-1}.



28.25 Isoterma de Langmuir para una adsorción no disociativa para distintos valores de K.



28.26 La entalpía de adsorción isostérica se puede obtener a partir de la pendiente de la representación de ln p frente a $1/T$, siendo p la presión necesaria para alcanzar un determinado recubrimiento superficial. Los datos son del Ejemplo 28.2.



28.27 Representaciones de la isoterma de BET para diferentes valores de c. El valor de V/V_{mon} crece indefinidamente porque el adsorbato puede condensar sobre la superficie del sustrato ya cubierta.

Comentario Se puede utilizar el valor de K para calular $\Delta_{ad}G^{\ominus}$ y combinando este valor con el de $\Delta_{ad}H^{\ominus}$, obtener la entropía de adsorción estándar.

Autoevaluación 28.2 Repetir los cálculos para los siguienes datos:

T/K	200	210	220	230	240	250
p/Torr	32.4	41.9	53.0	66.0	80.0	96.0

[-9.0 kJ mol^{-1}]

(b) La isoterma de BET

Si la capa adsorbida inicial puede actuar como sustrato para una adsorción adicional (por ejemplo, física), en lugar de una isoterma que tiende a un valor de saturación a presiones elevadas cabe esperar un crecimiento indefinido. La isoterma más ampliamente utilizada para casos de adsorción en multicapas fue derivada por Stephen Brunauer, Paul Emmett y Edward Teller, y es conocida como **isoterma de BET**:

$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{cz}{(1-z)\{1-(1-c)z\}} \qquad z = \frac{p}{p^*} \tag{10}$$

En esta expresión p^* es la presión de vapor del gas en contacto con una capa de adsorbato que tiene un grosor superior al de una molécula y que se parece a un líquido puro, V_{mon} es el volumen correspondiente a una monocapa y c es una constante que es elevada cuando la entalpía de desorción de una monocapa es grande comparada con la entalpía de vaporización del adsorbato líquido:

$$c = e^{(\Delta_{des}H^{\ominus}-\Delta_{vap}H^{\ominus})/RT} \tag{11}$$

La Figura 28.27 ilustra las formas de isotermas de BET. Las curvas crecen indefinidamente al aumentar la presión porque no hay límite para la cantidad de material que puede condensar cuando se da un recubrimiento en multicapas. La isoterma de BET no es aplicable a todas las presiones, pero es ampliamente utilizada en la industria para determinar áreas superficiales de sólidos.

Ejemplo 28.3 Utilización de la isoterma de BET

Los siguientes datos corresponden a la adsorción de N_2 sobre rutilo (TiO_2) a 75 K. Confirmar que en este intervalo de presiones los datos se ajustan a una isoterma de BET y determinar V_{mon} y c.

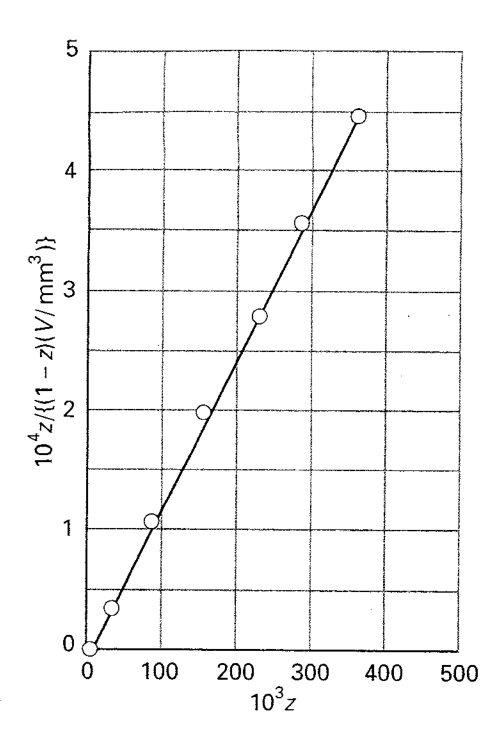
p/Torr	1.20	14.0	45.8	87.5	127.7	164.4	204.7
V/mm^3	601	720	822	935	1046	1146	1254

A 75 K, p^* = 570 Torr. Los volúmenes se han corregido a 1.00 atm y 273 K y están referidos a 1.00 g de sustrato.

Método La Ec. 10 se puede reorganizar según

$$\frac{z}{(1-z)V} = \frac{1}{cV_{mon}} + \frac{(c-1)z}{cV_{mon}}$$

Se puede obtener $(c-1)/cV_{mon}$ a partir de la pendiente de la representación de la expresión de la izquierda frente a z y cV_{mon} se puede obtener a partir de la ordenada en el origen. Combinando los resultados se obtienen c y V_{mon}.



28.28 Para comprobar la isoterma de BET y calcular los parámetros se representa $z/(1-z)V$ frente a $z = p/p^*$. Los datos son del Ejemplo 28.3.

Respuesta Se construye la siguiente tabla:

p/Torr	1.20	14.0	45.8	87.5	127.7	164.4	204.7
10^3z	2.11	24.6	80.4	154	224	288	359
$10^4z/(1-z)(V/\mathrm{mm}^3)$	0.035	0.350	1.06	1.95	2.76	3.53	4.47

Los puntos están representados en la Figura 28.28. El ajuste por mínimos cuadrados proporciona una ordenada en el origen de 0.0406. Así pues,

$$\frac{1}{cV_{\mathrm{mon}}} = 4.06 \times 10^{-6}\ \mathrm{mm}^{-3}$$

La pendiente de la recta es 1.23×10^{-2}, por tanto

$$\frac{c-1}{cV_{\mathrm{mon}}} = (1.23 \times 10^{-2}) \times 10^{3} \times 10^{-4}\ \mathrm{mm}^{-3} = 1.23 \times 10^{-3}\ \mathrm{mm}^{-3}$$

Las soluciones a estas ecuaciones son $c = 303$ y $V_{\mathrm{mon}} = 814\ \mathrm{mm}^3$.

Comentario A 1.00 atm y 273 K, 810 mm^3 corresponden a 3.6×10^{-5} mol o 2.2×10^{19} átomos. Dado que cada átomo ocupa un área de 0.16 nm^2, el área superficial de la muestra es de unos 3.5 m^2.

Autoevaluación 28.3 Repetir los cálculos para los siguientes datos:

p/Torr	1.20	14.0	45.8	87.5	127.7	164.4	204.7
V/cm^3	235	559	649	719	790	860	950

[370, 615 cm^3]

Cuando $c \gg 1$, la isoterma de BET se simplifica a

$$\frac{V}{V_{\mathrm{mon}}} = \frac{1}{1-z} \tag{12}$$

que se aplica a gases no reactivos sobre superficies polares, para los que $c \approx 10^2$ porque $\Delta_{\mathrm{des}}H^{\ominus}$ es significativamente mayor que $\Delta_{\mathrm{vap}}H^{\ominus}$ (Ec. 11). La isoterma de BET se ajusta moderadamente bien a los datos experimentales en intervalos de presión reducidos, pero falla porque subestima la adsorción a presiones bajas y la sobrestima a presiones elevadas.

(c) Otras isotermas

Uno de los supuestos de la isoterma de Langmuir es la independencia y equivalencia de los centros activos. Las desviaciones con respecto a esta isoterma se suelen atribuir al no cumplimiento de estas hipótesis. Por ejemplo, a menudo la entalpía de adsorción se hace menos negativa al aumentar θ, lo que sugiere que los centros más favorables son los primeros en ocuparse. Se han hecho varios intentos para tener en cuenta estas variaciones, entre ellos la **isoterma de Temkin**,

$$\theta = c_1 \ln(c_2 p) \tag{13}$$

donde c_1 y c_2 son constantes. La isoterma se deduce suponiendo que la entalpía de adsorción varía linealmente con la presión. La **isoterma de Freundlich**,

$$\theta = c_1 p^{1/c_2} \tag{14}$$

corresponde a una variación logarítmica. Las distintas isotermas se ajustan más o menos bien a los datos experimentales en un intervalo restringido de presiones, pero siguen siendo muy empíricas. Sin embargo, empírico no significa inútil, ya que si se conocen los parámetros de una isoterma razonablemente fiable, se pueden obtener valores del recubrimiento

razonablemente buenos en distintas condiciones. Esta clase de información es fundamental para cualquier análisis de catálisis heterogénea.

28.5 Velocidades de los procesos superficiales

La Figura 28.29 muestra la variación de la energía potencial de una molécula con su distancia al sustrato. A medida que la partícula se aproxima a la superficie, su energía disminuye al ser fisioadsorbida en el **estado precursor** de la quimioadsorción. A menudo, cuando una molécula se mueve hacia su estado de quimioadsorción se rompe en fragmentos de manera que, después de un incremento inicial de la energía mientras se alargan los enlaces, se produce un descenso brusco cuando los enlaces entre el adsorbato y el sustrato alcanzan su intensidad máxima. Aunque la molécula no se fragmente, es probable que exista un incremento inicial de energía potencial a medida que el sustrato se ajusta a la molécula que se acerca.

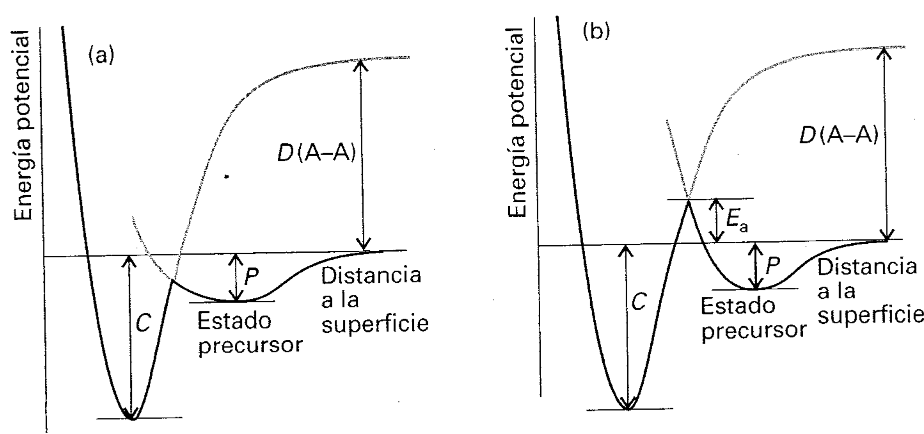
Por tanto, cabe esperar que en la mayoría de los casos exista una barrera de energía potencial que separe los estados precursor y quimioadsorbido. Sin embargo, esta barrera puede ser baja y no superar la energía de una partícula estacionaria distante (como en la Fig. 28.29a). En este caso, la quimioadsorción no es un proceso activado y cabe esperar que sea rápida, como es el caso de la adsorción de muchos gases sobre superficies metálicas limpias. En otros casos, la barrera crece por encima del eje cero, como en la Figura 28.29b, indicando una quimioadsorción activada, que será más lenta que la no activada. Por ejemplo, la adsorción de H_2 sobre cobre tiene una energía de activación entre 20 y 40 kJ mol^{-1}.

Una conclusión que se extrae de este análisis es que el estudio de las velocidades no es un buen criterio para distinguir entre fisioadsorción y quimioadsorción, ya que la quimioadsorción puede ser rápida si la energía de activación es pequeña o nula, pero será lenta si la energía es grande. Normalmente, la fisioadsorción es rápida pero puede ser lenta si tiene lugar en un medio poroso.

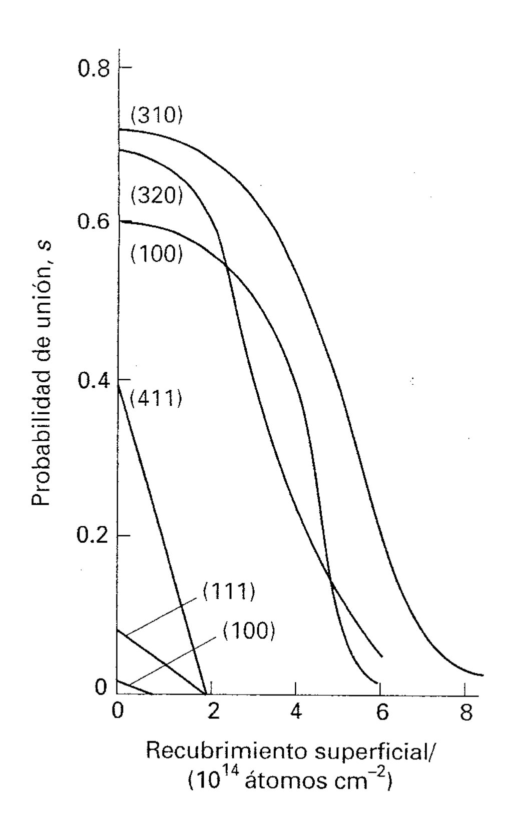
(a) La velocidad de adsorción

La velocidad a la que una superficie se va recubriendo por el adsorbato depende de la capacidad del sustrato de disipar la energía de la partícula que choca en forma de movimiento térmico. Si la energía no se disipa rápido, la partícula migra por la superficie hasta que una vibración la expulsa hacia el gas situado encima o alcanza un borde. La proporción de colisiones con la superficie que acaban en adsorción se denomina **probabilidad de unión**, *s*:

$$s = \frac{\text{velocidad de adsorción de partículas sobre la superficie}}{\text{velocidad de colisión de las partículas con la superficie}} \qquad [15]$$



28.29 Perfiles de energía potencial para la adsorción disociativa de una molécula A_2. En cada caso, *P* es la entalpía de la fisioadsorción (no disociativa) y *C* la de la quimioadsorción (a $T = 0$). La posición relativa de las curvas determina si la quimioadsorción es (a) no activada o (b) activada.



28.30 Probabilidad de unión del N_2 sobre distintas caras del tungsteno y su dependencia con el recubrimiento superficial. Obsérvese que la probabilidad es muy baja para las caras (110) y (111). (Datos proporcionados por el Profesor D.A. King.)

El denominador se puede calcular a partir de la teoría cinética y el numerador se puede medir observando la velocidad de variación de la presión.

Los valores de s pueden ser muy variables. Por ejemplo, a temperatura ambiente el CO tiene una s comprendida entre 0.1 y 1.0 para muchas superficies de metales d, mientras que para el N_2 en renio $s < 10^{-2}$, indicando que son necesarias más de cien colisiones para que una molécula se una al sustrato de una forma efectiva. Los estudios realizados utilizando haces sobre planos cristalinos concretos muestran una acusada especificidad: para el N_2 sobre tungsteno a temperatura ambiente, s varía desde 0.74 para las caras (320) hasta menos de 0.01 para las caras (110). La probabilidad de unión disminuye al aumentar el recubrimiento de la superficie (Fig. 28.30). Un planteamiento sencillo es suponer que s es proporcional a $1 - \theta$, la fracción no cubierta, y se suele escribir

$$s = (1 - \theta)s_0 \qquad (16)$$

donde s_0 es la probabilidad de unión en una superficie perfectamente limpia. Los resultados de la figura no se ajustan a esta expresión, ya que muestran que s es cercana a s_0 mientras no se alcanza un recubrimiento de unas 6×10^{13} moléculas cm^{-2} y después cae bruscamente. Probablemente, la explicación está en que la molécula que colisiona no pasa de inmediato al estado de quimioadsorción, sino que se mueve por la superficie hasta encontrar una posición vacía.

(b) La velocidad de desorción

La desorción es siempre un proceso activado porque las partículas tienen que salir del fondo de un pozo de potencial. Una partícula fisioadsorbida vibra en el fondo del pozo y se puede expulsar ella misma de la superficie en un tiempo corto. Cabe esperar que la dependencia con la temperatura de la constante de velocidad de primer orden para la desorción sea de tipo Arrhenius, con una energía de activación, E_d, comparable a la entalpía de fisioadsorción:

$$k_d = Ae^{-E_d/RT} \qquad (17)$$

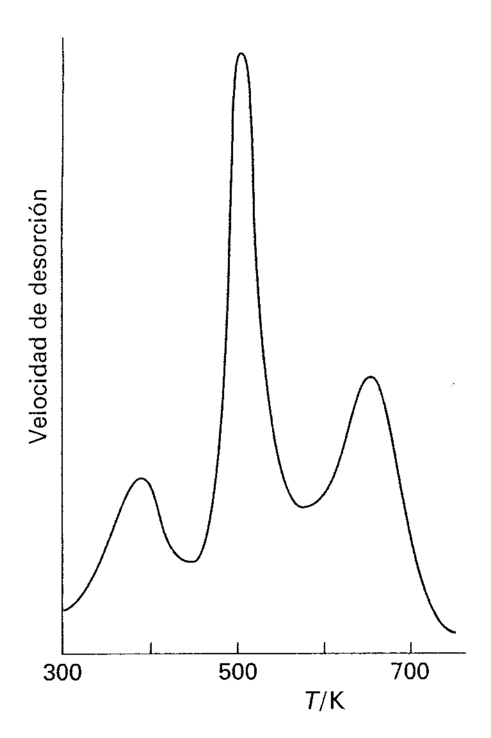
Por tanto, la vida media de permanencia en la superficie depende de la temperatura según

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d} = \tau_0 e^{E_d/RT} \qquad \tau_0 = \frac{\ln 2}{A} \qquad (18)$$

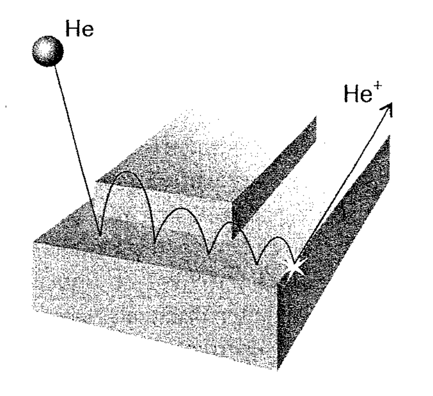
(Obsérvese el signo positivo del exponente.) Suponiendo que $1/\tau_0$ es aproximadamente la frecuencia vibracional del enlace débil entre la partícula y el sustrato (unos 10^{12} Hz) y que $E_d \approx 25$ kJ mol^{-1}, a temperatura ambiente, la vida media sobre la superficie es de unos 10 ns. Tiempos cercanos a 1 s sólo se pueden conseguir disminuyendo la temperatura hasta unos 100 K. Para la quimioadsorción, con $E_d = 100$ kJ mol^{-1} y suponiendo $\tau_0 = 10^{-14}$ s (el enlace entre absorbato y sustrato es bastante fuerte), los tiempos de vida media sobre la superficie a temperatura ambiente son de unos 3×10^3 s (hacia una hora), disminuyendo a 1s a 350 K.

La energía de activación de la desorción se puede medir de diferentes maneras. Sin embargo, hay que ser cauteloso en su interpretación porque los resultados normalmente dependen de la fracción de recubrimiento y, por tanto, pueden variar a lo largo de la desorción. Además, trasladar conceptos tales como "orden de reacción" o "constante de velocidad" de los estudios realizados en el seno de una fase a una superficie es arriesgado. Existen pocos ejemplos de cinéticas de desorción que sean estrictamente de primer o segundo orden, igual que hay pocas reacciones en fase gas con orden entero.

Si se ignoran estas complicaciones, una manera de medir la energía de activación de la desorción es registrar la velocidad de incremento de la presión mientras se mantiene la muestra a distintas temperaturas e intentar una representación de Arrhenius. Una técnica más sofisticada es la **desorción a temperatura programada** (TPD) o **espectroscopia de desorción térmica** (TDS). Básicamente, se observa un aumento brusco de la velocidad de desorción (registrada mediante un espectrómetro de masas) cuando la temperatura se aumenta linealmente hasta la temperatura a la que la desorción es rápida; una vez producida la desorción,



28.31 Espectro de desorción en flash del H_2 sobre la cara (100) del tungsteno. Los tres picos indican la existencia de tres posiciones con distinta entalpía de adsorción y, por tanto, con energías de activación de desorción diferentes. [P.W. Tamm y L.D. Schmidt, *J. Chem. Phys.* **51**, 5352 (1969).]



28.32 Procesos que conducen a una imagen de FIM de una superficie. El átomo de He migra por la superficie hasta que es ionizado y expulsado por el potencial aplicado externamente. (¡Los rebotes son debidos al potencial intermolecular, no a la gravedad!)

no queda más adsorbato que escape de la superficie y el flujo de desorción disminuye mientras la temperatura sigue aumentando. Por tanto, el espectro de TPD, que es la representación del flujo de desorción frente a la temperatura, muestra un pico cuya posición depende de la energía de activación de la desorción. En el ejemplo de la Figura 28.31 aparecen tres máximos que revelan la presencia de tres posiciones con diferentes energías de activación.

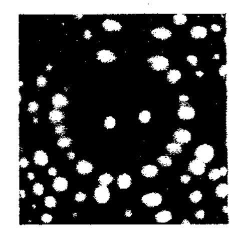
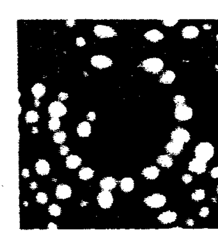
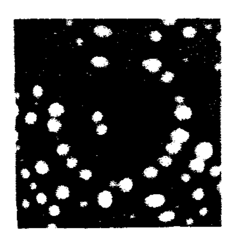
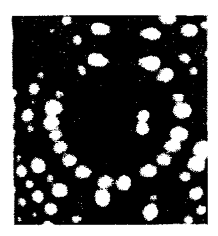
En muchos casos sólo se observa una energía de activación y, por tanto, un único pico en el espectro de TDP. Cuando se obtienen varios picos puede se debido a la adsorción en distintos planos cristalinos o a una adsorción en multicapas. Por ejemplo, en la adsorción de átomos de Cd sobre tungsteno se observan dos energías de activación, una de 18 kJ mol^{-1} y otra de 90 kJ mol^{-1}. La explicación a este hecho reside en que existe una primera capa de Cd enlazada directamente al sustrato y otra, u otras, enlazada más débilmente sobre la primera monocapa. Normalmente, la quimioadsorción no puede superar el recubrimiento de una monocapa porque, por ejemplo, un hidrocarburo gaseoso no se puede quimioadsorber sobre una monocapa formada por sus fragmentos; sin embargo, en otros casos un adsorbato metálico puede proporcionar una superficie en la que es posible una quimioadsorción posterior.

Otro ejemplo en el que se observan dos energías de activación lo constituye el CO sobre tungsteno, con valores de 120 kJ mol^{-1} y 300 kJ mol^{-1}. En este caso la explicación es que, aparentemente, existen dos tipos de enlaces metal-adsorbato, uno el enlace simple M-CO y el otro la adsorción con disociación de átomos C y O individualmente adsorbidos. En algunos casos se pueden observar dos picos de desorción, aunque sólo exista un tipo de adsorción. Esta complicación aparece cuando existen fuertes interacciones entre las partículas adsorbidas, de manera que la entalpía de adsorción a bajos recubrimientos es significativamente diferente de la de recubrimientos elevados.

(c) Movilidad sobre superficies

Un aspecto adicional de la intensidad de las interacciones entre adsorbato y sustrato es la movilidad del adsorbato. Esta movilidad puede se vital en la actividad catalítica, ya que un catalizador puede ser inactivo si las moléculas de reactivo se adsorben tan fuertemente que no pueden migrar. La energía de activación para la difusión sobre la superficie no debe ser la misma que para la desorción, porque las partículas deben ser capaces de moverse a través de valles entre máximos de potencial sin abandonar completamente la superficie. En general, la energía de activación para la migración es alrededor de un 10-20 % de la energía del enlace superficie-adsorbato, aunque el valor real depende del recubrimiento de la superficie. Los defectos estructurales de la muestra (que dependen de la temperatura) también juegan un papel importante, ya que a las moléculas adsorbidas podría resultarles más fácil ir saltando a través de una terraza que moverse a lo largo del pie de un escalón, de manera que pueden quedar atrapadas en una vacante de la terraza. La difusión puede ser también más fácil sobre una cara cristalina que sobre otra y, por tanto, la movilidad superficial depende de qué tipo de planos se exponen a la adsorción.

Las características de la difusión de un adsorbato se pueden estudiar mediante STM, siguiendo los cambios observados en la superficie, o mediante **microscopia iónica de campo** (FIM), que permite visualizar las características eléctricas de una superficie utilizando la ionización de un átomo de gas noble para probar la superficie (Fig. 28.32). Se visualiza un átomo individual, se aumenta la temperatura y luego se disminuye al cabo de un intervalo definido.

28.33 Micrografías de FIM que muestran la migración de átomos de Re sobre el mismo metal durante intervalos de 3 s a 375 K. (Fotografías suministradas por el Profesor G. Ehrlich.)

Tabla 28.3* Energías de activación de reacciones catalíticas

Reacción	Catalizador	$E_a/(\text{kJ mol}^{-1})$
$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	Ninguno	184
	Au	105
	Pt	59
$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$	Ninguno	350
	W	162

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos*.

A continuación, se registra una nueva imagen y se mide la nueva posición del átomo (Fig. 28.33). Una secuencia de imágenes muestra que un átomo realiza un movimiento aleatorio sobre la superficie, de manera que se puede determinar el coeficiente de difusión, D, a partir de la distancia media, d, recorrida en un intervalo τ, utilizando la expresión para el movimiento al azar bidimensonal: $d = (D\tau)^{1/2}$. De esta manera, se puede determinar exactamente el valor de D para distintos planos cristalinos a diferentes temperaturas y obtener la energía de activación para la migración sobre cada plano a partir de una expresión de tipo Arrhenius

$$D = D_0 e^{-E_D/RT} \tag{19}$$

donde E_D es la energía de activación para la difusión. Para átomos de W sobre el mismo metal los valores típicos de E_D están en el intervalo 57-87 kJ mol^{-1} con $D_0 \approx 3.8 \times 10^{-11}$ m^2 s^{-1}. Para el CO sobre tungsteno la energía de activación disminuye desde 144 kJ mol^{-1} a bajos recubrimientos hasta 88 kJ mol^{-1} a recubrimientos elevados.

Actividad catalítica en las superficies

Un catalizador actúa proporcionando un camino de reacción alternativo con una menor energía de activación (Tabla 28.3). El catalizador no modifica la composición final de equilibrio del sistema, sólo la velocidad a la que se llega a este equilibrio. En esta sección consideraremos la catálisis heterogénea, en la que (como se mencionó en la introducción de la Sección 26.6) el catalizador y los reactivos están en fases distintas. Para una mayor simplicidad, consideraremos únicamente los sistemas gas/sólido.

Muchos catalizadores dependen de la **coadsorción**, que es la adsorción de dos o más especies. La presencia de una segunda especie puede modificar la estructura electrónica de la superficie de un metal. Por ejemplo, el recubrimiento parcial de un metal *d* mediante metales alcalinos tiene un efecto pronunciado sobre la distribución electrónica y reduce la función de trabajo del metal. Tales modificadores pueden actuar como promotores (facilitan la acción del catalizador) o como venenos (inhiben la acción del catalizador).

28.6 Adsorción y catálisis

La catálisis heterogénea depende normalmente de que un reactivo se adsorba (usualmente quimioadsorbido) y se modifique de tal manera que reaccione más fácilmente. Esta modificación suele tener lugar a través de la fragmentación de las moléculas de reactivo. En la práctica, la fase activa se dispersa en partículas muy pequeñas, de dimensión lineal inferior a los 2 nm, o en un soporte de un óxido poroso. Los **catalizadores selectivos de forma**, como las zeolitas, tienen unas dimensiones de los poros que les permiten distinguir formas y tamaños a escala molecular (recuérdese la Fig. 28.1) y tienen una superficie específica interna muy grande, del orden de 100-500 m^2 g^{-1}.

(a) El mecanismo de Langmuir-Hinshelwood

En el **mecanismo de Langmuir-Hinshelwood** (mecanismo LH) para reacciones catalizadas heterogéneamente la reacción tiene lugar a través del encuentro de fragmentos moleculares y átomos adsorbidos sobre la superficie. Cabe esperar, pues, una ecuación de velocidad de segundo orden respecto a la fracción de recubrimiento:

$$A + B \longrightarrow P \qquad v = k\theta_A\theta_B \tag{20}$$

La sustitución de las isotermas apropiadas para A y B proporciona la ecuación de velocidad en función de las presiones parciales de los reactivos. Por ejemplo, si A y B se adsorben sin disociación y según una isoterma de Langmuir,

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \qquad \theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \tag{21}$$

de manera que la ecuación de velocidad es

$$v = \frac{kK_A K_B p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2} \qquad (22)$$

Tanto el parámetro K de la isoterma como la constante de velocidad k dependen de la temperatura, de manera que la dependencia global de la velocidad puede no ser de tipo Arrhenius, en el sentido de que es poco probable que la velocidad sea proporcional a $e^{-E_a/RT}$.

(b) Mecanismo de Eley-Rideal

En el **mecanismo de Eley-Rideal** (mecanismo ER) para una reacción catalizada heterogéneamente, una molécula en fase gas choca con otra molécula adsorbida sobre la superficie. Cabe esperar que la velocidad de reacción sea proporcional a la presión parcial del gas B no adsorbido, p_B, y a la fracción de recubrimiento del gas adsorbido θ_A. Por tanto, la ecuación de velocidad será

$$A + B \longrightarrow P \qquad v = kp_B\theta_A \qquad (23)$$

La constante de velocidad k puede ser mucho mayor que la correspondiente a la reacción no catalizada ya que la reacción sobre la superficie tiene una energía de activación menor y la propia adsorción suele ser no activada.

Conociendo la isoterma de adsorción de A, se puede expresar la velocidad de la reacción en función de su presión parcial p_A. Por ejemplo, si la adsorción de A sigue una isoterma de Langmuir en el intervalo de presiones de trabajo, la ecuación de velocidad será

$$v = \frac{kKp_A p_B}{1 + Kp_A} \qquad (24)$$

Si A fuera una molécula diatómica que se adsorbe como átomos, habríamos sustituido la Ec. 8.

Según la Ec. 24, cuando la presión parcial de A es elevada ($Kp_A \gg 1$) el recubrimiento de la superficie es total y la velocidad es igual a kp_B. En este momento, la etapa determinante de la velocidad es la colisión de B con los fragmentos adsorbidos. Cuando la presión de A es baja ($Kp_A \ll 1$), quizás a causa de la propia reacción, la velocidad viene dada por $kKp_A p_B$; en estas condiciones la fracción de recubrimiento es importante si se quiere calcular la velocidad.

Se cree que prácticamente todas las reacciones térmicas catalizadas por una superficie siguen un mecanismo LH, aunque mediante haces moleculares se han identificado algunas que siguen un mecanismo ER. Por ejemplo, la reacción entre H (g) y D (g) para formar HD (g) se cree que sigue un mecanismo ER que implica la colisión directa y el desprendimiento del átomo de D por el átomo de H incidente. En cualquier caso, los dos mecanismos deberían considerarse como un límite ideal ya que todas las reacciones transcurren de una forma intermedia, presentando características correspondientes a ambos.

Ejemplo 28.4 Interpretación de una reacción catalizada

La descomposición de la fosfina (PH_3) sobre tungsteno es de primer orden a bajas presiones y de orden cero a presiones elevadas. Justificar estas observaciones.

Método Escribir una ecuación de velocidad posible en función de una isoterma de adsorción y analizar su forma en los límites de alta y baja presión.

Respuesta Si se supone que la velocidad es proporcional al recubrimiento de la superficie, se puede escribir

$$v = k\theta = \frac{kKp}{1 + Kp}$$

siendo p la presión de fosfina. Cuando la presión es lo suficientemente baja para que $Kp \ll 1$,

$$v = kKp$$

y la descomposición es de primer orden. Cuando $Kp \gg 1$,

$$v = k$$

y la descomposición es de orden cero.

Comentario Muchas reacciones heterogéneas son de primer orden, lo que indica que la etapa determinante es el proceso de adsorción.

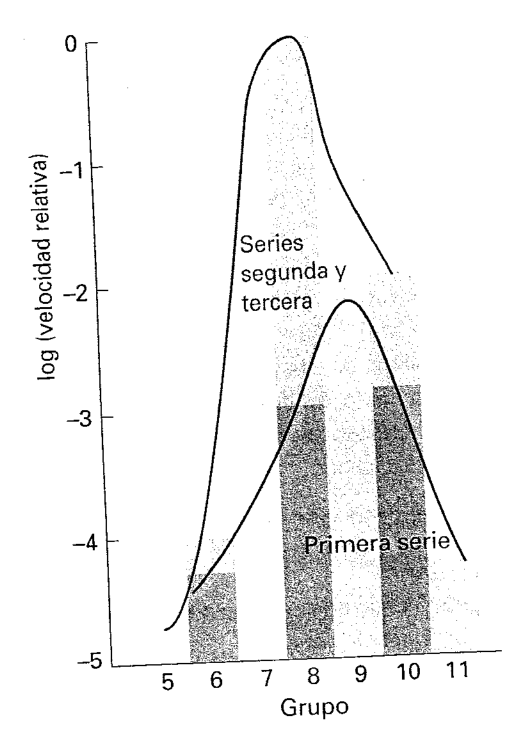
Autoevaluación 28.4 Sugerir la forma de la ecuación de velocidad para la deuteración del NH_3 si el D_2 se adsorbe de forma importante y con disociación (esto es, $Kp \gg 1$, siendo p la presión parcial del D_2) y el NH_3 (con presión parcial p') se adsorbe en diferentes centros activos.

$[v = k(Kp)^{1/2}K'p'/(1 + K'p')]$

(c) Estudios mediante haces moleculares

Los estudios mediante **dispersión de haces moleculares reactivos** (MBRS) proporcionan información detallada acerca de las reacciones catalizadas, permitiendo conocer cómo la actividad catalítica de una superficie depende de su estructura y composición. Por ejemplo, la rotura de enlaces C–H y H–H parece depender de la presencia de escalones y esquinas, mientras que una terraza suele tener una actividad catalítica mínima. La reacción $H_2 + D_2 \rightarrow 2HD$ ha sido estudiada detalladamente y se ha visto que las posiciones de terraza son inactivas, mientras que una molécula de cada diez que encuentra un escalón reacciona. Aunque el escalón en sí mismo puede ser una característica importante, puede ocurrir que el escalón simplemente exponga una cara cristalina más reactiva (la misma cara del escalón). De la misma manera, la deshidrogenación de hexano a hexeno depende de una forma acusada de la densidad de esquinas, ya que las esquinas parecen ser necesarias para romper los enlaces C–C. Estas observaciones sugieren un motivo por el que pequeñas cantidades de impurezas pueden envenenar un catalizador: es probable que se sitúen en posiciones de escalón o de esquina, deteriorando totalmente la actividad del catalizador. Un resultado positivo es que se puede controlar la extensión de la deshidrogenación en relación a otros tipos de reacciones buscando impurezas que se adsorban en las esquinas, actuando como venenos específicos.

Los estudios con haces moleculares también se pueden utilizar para investigar los detalles de los procesos reactivos, particularmente empleando **pulsos de haces** en los que el haz se corta en pequeños pulsos. Por ejemplo, la distribución angular de los productos permite conocer el tiempo durante el que una especie permanece sobre la superficie durante la reacción, ya que tiempos de residencia largos conducirán a una pérdida de memoria de la dirección del haz incidente.



28.34 Una curva "volcán" de actividad catalítica se origina porque, aunque los reactivos se deben adsorber de una forma relativamente intensa, no lo deben hacer tan fuertemente como para quedar inmovilizados. La curva inferior corresponde a la primera serie de metales del bloque *d* y la superior a las series segunda y tercera. Los números de grupo corresponden a la tabla periódica de las guardas posteriores.

28.7 Ejemplos de catálisis

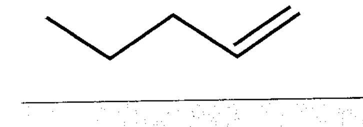
Prácticamente toda la industria moderna depende del desarrollo, selección y aplicación de catalizadores (Tabla 28.4). Todo lo que podemos hacer en esta sección es dar una breve indicación de algunos de los problemas existentes en este tipo de reacciones. Además de los problemas que consideraremos, existen otros como el peligro de que un catalizador sea envenenado por un subproducto o por una impureza o las consideraciones económicas relativas a su coste y vida media.

(a) Actividad catalítica

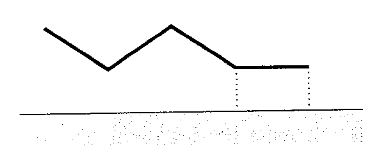
La actividad de un catalizador depende de la intensidad de quimioadsorción, como se indica en la curva "volcán" de la Fig. 28.34 (denominada así debido a su forma). Para que sea activo, el catalizador debe estar ampliamente recubierto por el adsorbato, que es lo que

Tabla 28.4 Propiedades de catalizadores

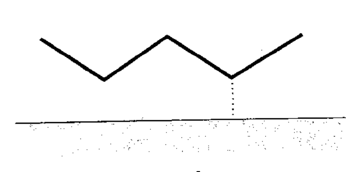
Catalizador	Función	Ejemplos
Metales	Hidrogenación Deshidrogenación	Fe, Ni, Pt, Ag
Óxidos semiconductores y sulfuros	Oxidación Desulfurización	NiO, ZnO, MgO, Bi_2O_3/MoO_3, MoS_2
Óxidos aislantes	Deshidratación	Al_2O_3, SiO_2, MgO
Ácidos	Polimerización Isomerización Cracking Alquilación	H_3PO_4, H_2SO_4, SiO_2/Al_2O_3, zeolitas



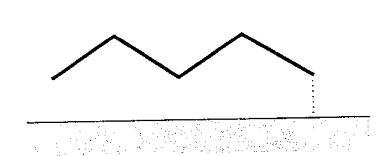
2



3



4



5

ocurre si la quimioadsorción es fuerte. Por otro lado, si la fuerza del enlace sustrato-adsorbato es demasiado grande, la actividad disminuye ya sea porque otras moléculas de reactivo no pueden reaccionar con el adsorbato o porque las moléculas de adsorbato están inmovilizadas en la superficie. Este comportamiento sugiere que la actividad de un catalizador deberá aumentar inicialmente con la intensidad de adsorción (medida, por ejemplo, por la entalpía de adsorción) para disminuir posteriormente, de forma que los catalizadores más activos deben ser los que se encuentren próximos al máximo de la curva. Los metales más activos son los que se encuentran en la zona media del bloque *d*.

Muchos metales son capaces de adsorber gases. El orden general de las intensidades de adsorción disminuye a lo largo de la serie O_2, C_2H_2, C_2H_4, CO, H_2, CO_2, N_2. Algunas de estas moléculas, como el H_2, se adsorben con disociación. Los elementos del grupo *d*, tales como hierro, vanadio y cromo, presentan una fuerte actividad respecto a todos estos gases, pero otros, como el manganeso y el cobre, son incapaces de adsorber N_2 y CO_2. Los metales hacia la izquierda de la tabla periódica (como el magnesio y el litio) pueden adsorber sólo el gas más activo, el O_2 (y, de hecho, reaccionan con él). La Tabla 28.5 resume estas características.

(b) Hidrogenación

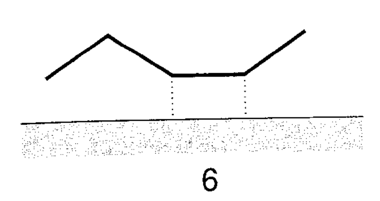
La hidrogenación de alquenos proporciona un ejemplo de actividad catalítica. El alqueno (**2**) se adsorbe en la superficie, que también puede contener átomos de H, mediante dos enlaces (**3**). Cuando tiene lugar el encuentro, uno de los enlaces alqueno-superficie se rompe [para formar (**4**) o (**5**)] y en un encuentro posterior con un segundo átomo de H se libera el hidrocarburo completamente hidrogenado, que es la especie termodinámicamente más estable.

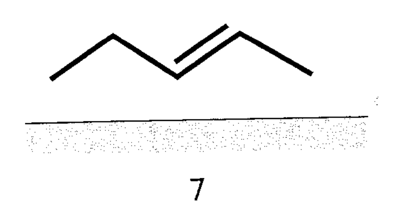
La prueba de una reacción en dos etapas la proporciona el hecho de que en la mezcla se obtienen diferentes alquenos isómeros. Esto se debe a que mientras la cadena hidrocarbonada oscila sobre la superficie del metal, un átomo de la cadena puede ser quimioadsorbido de

Tabla 28.5 Capacidades de quimioadsorción

	O_2	C_2H_2	C_2H_4	CO	H_2	CO_2	N_2
Ti, Cr, Mo, Fe	+	+	+	+	+	+	+
Ni, Co	+	+	+	+	+	+	–
Pd, Pt	+	+	+	+	+	–	–
Mn, Cu	+	+	+	+	±	–	–
Al, Au	+	+	+	+	–	–	–
Li, Na, K	+	+	–	–	–	–	–
Mg, Ag, Zn, Pb	+	–	–	–	–	–	–

+, quimioadsorción fuerte; ±, quimioadsorción; –, no hay quimioadsorción. Para más información, consultar G.C. Bond, *Heterogeneous catalysis*, Oxford University Press (1986).





nuevo para formar (6) y después desorberse a (7), que es un isómero de la molécula original. El nuevo alqueno no se formaría si los dos hidrógenos actuasen simultáneamente.

Una aplicación industrial importante de la hidrogenación catalítica es la obtención de grasas comestibles a partir de aceites vegetales o animales. Los aceites crudos obtenidos a partir de fuentes como la semilla de soja tienen la estructura $CH_2(OOCR)CH(OOCR')CH_2(OOCR'')$, donde R, R' y R" son cadenas hidrocarbonadas largas con varios dobles enlaces. Un inconveniente de la presencia de muchos dobles enlaces es que los aceites son susceptibles de oxidación atmosférica y, por tanto, tienen propensión a volverse rancios. La configuración geométrica de las cadenas es la responsable de la naturaleza líquida de los aceites y para muchas aplicaciones es mejor, o incluso necesaria, una grasa sólida. Para producir grasas comestibles a gran escala se utiliza la hidrogenación parcial controlada de un aceite con un catalizador cuidadosamente seleccionado (níquel finamente dividido) para que la hidrogenación sea incompleta y las cadenas no isomericen. El proceso industrial se ve complicado por la variación estacional del número de dobles enlaces en los aceites.

(c) Oxidación

La oxidación catalítica es también ampliamente utilizada en la industria y en el control de la contaminación. Aunque en muchos casos es conveniente alcanzar la oxidación completa (como en la producción del ácido nítrico a partir del amoniaco), en otros el objetivo es una oxidación parcial. Por ejemplo, la oxidación completa del propeno a dióxido de carbono y agua es un despilfarro, mientras que su oxidación parcial a propenal (acroleína, $CH_2{=}CHCHO$) es el punto de partida de importantes procesos industriales. De la misma manera, la oxidación controlada del eteno a etanol, acetaldehído y a acetato de vinilo o cloruro de vinilo (en presencia de ácido acético o cloro) es la etapa inicial de procesos industriales muy importantes.

Algunas de estas reacciones están catalizadas por diferentes clases de óxidos de metales *d*. La fisicoquímica de las superficies de óxidos es muy compleja, tal y como puede apreciarse al analizar lo que sucede en la oxidación del propeno a acroleína sobre molibdato de bismuto. La primera etapa es la adsorción de la molécula de propeno con pérdida de un hidrógeno para formar el radical alilo, $CH_2{=}CHCH_2$. Un átomo de O de la superficie se puede transferir a este radical, conduciendo a la formación de acroleína (propenal, $CH_2{=}CHCHO$) y a su desorción de la superficie. El átomo de H también escapa con un O superficial dando lugar a la formación de H_2O, que abandona la superficie. La superficie queda con vacantes e iones metálicos en un grado de oxidación inferior. Estas vacantes son atacadas por moléculas de O_2 del gas, que se quimioadsorbe como ion O^{2-} y regenera el catalizador. Esta secuencia de acontecimientos, denominada **mecanismo de Mars van Krevelen**, supone un gran esfuerzo para la superficie y algunos materiales se rompen por fatiga.

(d) Cracking y reconstrucción

Muchas de las pequeñas moléculas orgánicas utilizadas en la síntesis de todo tipo de productos químicos proceden del petróleo. Estos pequeños bloques de construcción de polímeros y de productos petroquímicos en general provienen normalmente del corte de largas cadenas hidrocarbonadas que existen en la Tierra en forma de petróleo. La fragmentación inducida catalíticamente de las largas cadenas hidrocarbonadas se denomina **cracking** y se suele llevar a cabo con catalizadores de sílica-alúmina. Estos catalizadores actúan formando carbocationes inestables, que se separan y reorganizan en isómeros mucho más ramificados. Estos isómeros ramificados se queman de un modo más suave y eficaz en motores de combustión interna y se utilizan para producir combustibles de mayor índice de octano.

La **reconstrucción** catalítica utiliza un catalizador de doble función, tal como una dispersión de platino y alúmina ácida. El platino proporciona la función metálica, provocando deshidrogenación e hidrogenación, mientras que la alúmina proporciona la función ácida, pudiendo formar carbocationes a partir de alquenos. La secuencia de fenómenos que se producen en la reconstrucción catalítica muestra claramente las complicaciones que es necesario superar si

se quiere entender y mejorar una reacción tan importante como ésta. La primera etapa es la fijación de los hidrocarburos de cadena larga mediante su quimioadsorción sobre el platino. En esta etapa se pierden consecutivamente dos H y se forma el alqueno, que migra hacia una posición que es un ácido de Brønsted donde acepta un protón, fijándose a la superficie como un carbocatión. Este carbocatión puede experimentar distintas reacciones: se puede romper en dos partes, isomerizarse a una forma más ramificada o experimentar diferentes procesos de formación de anillos. A continuación, la molécula adsorbida pierde un protón, escapa de la superficie y migra como un alqueno (posiblemente a través del gas) hacia una parte metálica del catalizador donde se hidrogena. Al final se consigue un gran abanico de moléculas pequeñas que se pueden recoger, fraccionar y utilizar como materias primas para otros productos.

Tabla 28.6 Resumen de acrónimos

AES	Espectroscopia electrónica Auger
AFM	Microscopia de fuerzas atómicas
isoterma de BET	Isoterma Brunauer, Emmett, Teller
EELS	Espectroscopia de pérdida de energía electrónica
mecanismo ER	Mecanismo de Eley-Rideal
FIM	Microscopia iónica de campo
HREELS	Espectroscopia de pérdida de energía electrónica de alta resolución
LEED	Difracción de electrones de baja energía
mecanismo LH	Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood
MBRS	Dispersión de haces moleculares reactivos
MBS	Dispersión de haces moleculares
SAM	Microscopia electrónica de barrido Auger
SERS	Dispersión Raman superficial amplificada
SEXAFS	Espectroscopia de estructura fina de absorción de rayos X extendida superficialmente
STM	Microscopia de efecto túnel
TDS	Espectroscopia de desorción térmica
TPD	Desorción a temperatura programada
UHV	Técnica de ultra alto vacío
UPS	Espectroscopia de fotoemisión ultravioleta
XPS	Espectroscopia de fotoemisión de rayos X

Ideas clave

Crecimiento y estructura de las superficies sólidas

- ☐ adsorción
- ☐ adsorbato
- ☐ adsorbente
- ☐ sustrato
- ☐ desorción

28.1 Crecimiento de las superficies

- ☐ escalón
- ☐ terraza
- ☐ dislocación
- ☐ dislocación de tornillo
- ☐ eje de tornillo

28.2 Composición de la superficie

- ☐ técnicas de ultra alto vacío (UHV)
- ☐ profundidad de escape
- ☐ espectroscopia de fotoemisión (UPS, XPS)
- ☐ dispersión Raman superficial amplificada (SERS)
- ☐ espectroscopia de pérdida de energía electrónica (EELS, HREELS)
- ☐ espectroscopia electrónica Auger (AES)
- ☐ efecto Auger
- ☐ fluorescencia de rayos X
- ☐ microscopia electrónica de barrido Auger (SAM)
- ☐ espectroscopia de estructura fina de absorción de rayos X extendida superficialmente (SEXAFS)
- ☐ reconstrucción superficial
- ☐ difracción de electrones de baja energía (LEED)
- ☐ notación de la estructura del sustrato
- ☐ microscopia de efecto túnel (STM)
- ☐ microscopia de fuerzas atómicas (AFM)
- ☐ dispersión de haces moleculares (MBS)

Adsorción en superficies

- ☐ fracción de recubrimiento (2)
- ☐ velocidad de adsorción
- ☐ desorción en flash
- ☐ gravimetría

28.3 Fisioadsorción y quimioadsorción

- ☐ fisioadsorción
- ☐ acomodación
- ☐ quimioadsorción

28.4 Isotermas de adsorción
- ☐ isoterma de adsorción
- ☐ isoterma de Langmuir (5)
- ☐ isoterma de Langmuir con disociación (8)
- ☐ entalpía de adsorción isostérica (9)
- ☐ isoterma de Brunauer, Emmett y Teller (BET) (10)
- ☐ isoterma de Temkin (13)
- ☐ isoterma de Freundlich (14)

28.5 Velocidad de los procesos superficiales
- ☐ estado precursor
- ☐ probabilidad de unión (15)
- ☐ vida media para la desorción (18)
- ☐ desorción a temperatura programada (TPD)
- ☐ espectroscopia de desorción térmica (TDS)
- ☐ microscopia iónica de campo (FIM)
- ☐ variación de la difusión superficial con la temperatura (19)

Actividad catalítica en las superficies
- ☐ coadsorción

28.6 Adsorción y catálisis
- ☐ catalizador selectivo de forma
- ☐ mecanismo Langmuir-Hinshelwood (LH)
- ☐ mecanismo Eley-Rideal (ER)
- ☐ dispersión de haces moleculares reactivos (MBRS)
- ☐ pulsos de haces

28.7 Ejemplos de catálisis
- ☐ curva volcán
- ☐ hidrogenación
- ☐ oxidación
- ☐ mecanismo de Mars van Krevelen
- ☐ cracking
- ☐ reconstrucción

Lecturas adicionales

Artículos de interés general

S.T. Oyama y G.A. Samorjai, Homogeneous, heterogeneous, and enzymatic catalysis. *J. Chem. Educ.* **65**, 765 (1988).

N.F. Zhou, The availability of simple form of Gibbs adsorption equation for mixed surfactants. *J. Chem. Educ.* **66**, 137 (1989).

T.E. Mallouk y H. Lee, Designer solids and surfaces. *J. Chem. Educ.* **67**, 829 (1990).

L. Glasser, The BET isotherm in 3D. *Educ. in Chem.* **25**, 178 (1988).

E. Shustorovich, Chemisorption theory: in search of the elephant. *Acc. Chem. Res.* **21**, 183 (1988).

S.L. Bernasek, State-resolved dynamics of chemical reactions at surfaces. *Chem. Rev.* **87**, 91 (1987).

B.B. Laird y A.D.J. Haymet, The crystal/liquid interface: structure and properties from computer simulation. *Chem. Rev.* **92**, 1819 (1992).

R. Parsons, Electrical double layer: recent experimental and theoretical developments. *Chem. Rev.* **90**, 813 (1990).

E. Schönherr, Crystal growth. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **4**, 335. VCH, New York (1992).

R.R. Corderman, Auger spectroscopy. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **2**, 297. VCH, New York (1991).

F.J. Himpsell y I. Lindau, Photoemission and photoelectron spectra. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **13**, 477. VCH, New York (1995).

W. Beall Fowler, R. Phillips y A.E. Carlsson, Point and extended defects in crystals. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **14**, 317. VCH, New York (1996).

J.M. Cowley, Electron diffraction. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **5**, 405. VCH, New York (1993).

Textos y fuentes de datos e información

B.C. Gates, *Catalytic chemistry.* Wiley, New York (1992).

J.M. Thomas y W.J. Thomas, *Principles and practice of heterogeneous catalysis.* VCH, Weinheim (1996).

G. Ertl, H. Knözinger y J. Weitkamp, *Handbook of heterogeneous catalysis.* VCH, Weinheim (1997).

K.L. Mittal (ed.), *Particles on surfaces,* vol. 3. Plenum, New York (1991).

V.P. Zhdanov, *Elementary physicochemical processes on solid surfaces.* Plenum, New York (1991).

S.R. Morrison, *The chemical physics of surfaces.* Plenum, New York (1990).

J. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces.* Academic Press, New York (1985).

C.H. Bamford y C.F. Tipper (ed.), *Comprehensive chemical kinetics,* vols. 1-26. Elsevier, Amsterdam (1969-1986).

R.G. Compton (ed.), *Comprehensive chemical kinetics,* vols. 27-33. Elsevier, Amsterdam (1987-1992).

K. Tamaru, *Dynamic heterogeneous catalysis.* Academic Press, New York (1978).

A. Zangwill, *Physics at surfaces.* Cambridge University Press (1988).

J. Vickerman, *Surface analysis: techniques and applications.* Wiley, New York (1997).

R. Aveyard y D.A. Haydon, *An introduction to the principles of surface chemistry.* Cambridge University Press (1973).

A.W. Anderson, *Physical chemistry of surfaces.* Wiley-Interscience, New York (1990).

R.P.H. Gasser, *An introduction to chemisorption and catalysis by metals.* Clarendon Press, Oxford (1985).

M.W. Roberts y C.S. McKee, *Chemistry of the metal-gas interface.* Clarendon Press, Oxford (1978).

G.A. Somorjai, *Chemistry in two dimensions: surfaces.* Cornell University Press, Itaca (1981).

G.A. Somorjai, *Surface chemistry and catalysis.* Wiley-Interscience, New York (1994).

G.C. Bond, *Heterogeneous catalysis: principles and applications.* Clarendon Press, Oxford (1986).

M. Boudart y G. Djéga-Mariadassou, *Kinetics of heterogeneous catalysis reactions.* Princeton University Press.

Ejercicios

28.1 (a) Calcular la frecuencia de colisiones moleculares por centímetro cuadrado de superficie en un recipiente que contiene (a) hidrógeno, (b) propano a 25°C si la presión es de (i) 100 Pa, (ii) 0.10 μTorr.

28.1 (b) Calcular la frecuencia de colisiones moleculares por centímetro cuadrado de superficie en un recipiente que contiene (a) nitrógeno, (b) metano a 25°C si la presión es de (i) 10.0 Pa, (ii) 0.150 μTorr.

28.2 (a) ¿Qué presión de argón gas es necesaria para producir una velocidad de colisión de 4.5×10^{20} s^{-1} a 425 K sobre una superficie circular de 1.5 mm de diámetro?

28.2 (b) ¿Qué presión de argón gas es necesaria para producir una velocidad de colisión de 5.00×10^{19} s^{-1} a 525 K sobre una superficie circular de 2.0 mm de diámetro?

28.3 (a) Calcular la velocidad media a la que átomos de He golpean un átomo de Cu en una superficie formada exponiendo un plano (100) de cobre metálico a helio gas a 80 K y a una presión de 35 Pa. Los cristales de cobre son cúbicos centrados en la cara con una celda unidad de lado 361 pm.

28.3 (b) Calcular la velocidad media a la que átomos de He golpean un átomo de hierro en una superficie formada exponiendo un plano (100) de hierro metálico a helio gas a 100 K y a una presión de 24 Pa. Los cristales de hierro son cúbicos centrados en el cuerpo con una celda unidad de lado 145 pm.

28.4 (a) Se adsorbe una monocapa de moléculas de N_2 (área efectiva 0.165 nm^2) sobre una superficie de 1.00 g de un catalizador Fe/Al_2O_3 a 77 K, el punto de ebullición del nitrógeno. Al calentarse, el nitrógeno ocupa un volumen de 2.86 cm^3 a 0°C y 760 Torr. ¿Cuál es el área superficial del catalizador?

28.4 (b) Se adsorbe una monocapa de moléculas de CO (área efectiva 0.165 nm^2) sobre una superficie de 1.00 g de un catalizador Fe/Al_2O_3 al punto de ebullición normal del CO. Al calentarse, el monóxido de carbono ocupa 4.25 cm^3 a 0°C y 1.0 bar. ¿Cuál es el área superficial del catalizador?

28.5 (a) El volumen de oxígeno gas a 0°C y 101 kPa adsorbido sobre una superficie de 1.00 g de una muestra de sílice a 0°C es de 0.284 cm^3 a 142.4 Torr y de 1.430 cm^3 a 760 Torr. ¿Cuánto vale V_{mon}?

28.5 (b) El volumen de gas a 20°C y 1.00 bar adsorbido sobre una superficie de 1.50 g de una muestra de sílice a 0°C es de 1.60 cm^3 a 52.4 kPa y de 2.73 cm^3 a 104 kPa. ¿Cuánto vale V_{mon}?

28.6 (a) La entalpía de adsorción del CO sobre una superficie es de −120 kJ mol^{-1}. ¿Se trata de una fisioadsorción o de una quimioadsorción? Estimar el tiempo de vida media de una molécula de CO sobre la superficie a 400 K.

28.6 (b) La entalpía de adsorción del amoniaco sobre una superficie de níquel es de −155 kJ mol^{-1}. Estimar el tiempo de vida media de una molécula de NH_3 sobre la superficie a 500 K.

28.7 (a) El tiempo medio en que una molécula de oxígeno permanece adsorbida sobre una superficie de tungsteno es de 0.36 segundos a 2548 K y 3.49 segundos a 2362 K. Calcular la energía de activación de la desorción. ¿Cuál es el factor preexponencial para estos átomos fuertemente quimioadsorbidos?

28.7 (b) La quimioadsorción de hidrógeno sobre manganeso está débilmente activada. Determinaciones experimentales indican que la adsorción tiene lugar un 35 % más rápido a 1000 K que a 600 K. ¿Cuál es la energía de activación para la quimioadsorción?

28.8 (a) La adsorción de un gas está descrita por una isoterma de Langmuir con $K = 0.85$ kPa^{-1} a 25°C. Calcular la presión a la que la fracción de recubrimiento es (a) 0.15, (b) 0.95.

28.8 (b) La adsorción de un gas está descrita por una isoterma de Langmuir con $K = 0.777$ kPa^{-1} a 25°C. Calcular la presión a la que la fracción de recubrimiento es (a) 0.20, (b) 0.75.

28.9 (a) Una muestra sólida adsorbe 0.44 mg de CO cuando la presión del gas es de 26.0 kPa y la temperatura es de 300 K. A una presión de 3.0 kPa y a la misma temperatura, la masa adsorbida es de 0.19 mg. Sabiendo que la adsorción está bien descrita por una isoterma de Langmuir, determinar la fracción de recubrimiento de la superficie a las dos presiones.

28.9 (b) Una muestra sólida adsorbe 0.63 mg de CO cuando la presión del gas es 36.0 kPa y la temperatura es 300 K. A una presión de 4.0 kPa y a la misma temperatura, la masa adsorbida es de 0.21 mg. Sabiendo que la adsorción está bien descrita por una isoterma de Langmuir, determinar la fracción de recubrimiento de la superficie a ambas presiones.

28.10 (a) ¿Durante cuánto tiempo, en promedio, permanecerá un átomo de H sobre una superficie a 298 K si la energía de activación para su desorción es de (a) 15 kJ mol^{-1}, (b) 150 kJ mol^{-1}? Considerar $\tau_0 = 0.10$ ps. ¿Cuánto valdrá este tiempo a una temperatura de 1000 K?

28.10 (b) ¿Durante cuánto tiempo, en promedio, permanecerá un átomo sobre una superficie a 400 K si la energía de activación para su desorción es de (a) 20 kJ mol^{-1}, (b) 200 kJ mol^{-1}? Considerar $\tau_0 = 0.12$ ps. ¿Cuánto valdrá este tiempo a una temperatura de 800 K?

28.11 (a) Un sólido en contacto con un gas a 12 kPa y 25°C adsorbe 2.5 mg de gas según una isoterma de Langmuir. La variación de entalpía cuando se desorbe 1.00 mmol de gas es de +10.2 kJ mol^{-1}. ¿Cuál es la presión de equilibrio para la adsorción de 2.5 mg de gas a 40°C?

28.11 (b) Un sólido en contacto con un gas a 8.86 kPa y 25°C adsorbe 4.67 mg de gas según una isoterma de Langmuir. La variación de ental-

pía cuando se desorbe 1.00 mmol de gas es de +12.2 J. ¿Cuál es la presión de equilibrio para la adsorción de la misma masa de gas a 45°C?

28.12 (a) El yoduro de hidrógeno se adsorbe fuertemente sobre oro y débilmente sobre platino. Suponiendo que la adsorción está descrita por una isoterma de Langmuir, predecir el orden de la descomposición del HI sobre ambas superficies.

28.12 (b) Supongamos que el ozono se adsorbe sobre una determinada superficie según una isoterma de Langmuir. ¿Cómo se puede utilizar la dependencia de la fracción de recubrimiento con la presión para distinguir entre una adsorción (a) sin disociación, (b) con disociación a $O + O_2$, (c) con disociación a O + O+ O?

28.13 (a) La cantidad de nitrógeno adsorbida sobre carbón a 490 kPa y 190 K es de 0.921 $cm^3\ g^{-1}$, pero a 250 K sólo se adsorbe la misma cantidad si la presión se eleva hasta 3.2 MPa. ¿Cuál es la entalpía de adsorción del nitrógeno sobre carbón?

28.13 (b) La cantidad de nitrógeno adsorbida sobre una superficie a 350 kPa y 180 K es de 1.242 $cm^3\ g^{-1}$, pero a 240 K sólo se adsorbe la misma cantidad si la presión se eleva hasta 1.02 MPa. ¿Cuál es la entalpía de adsorción del nitrógeno sobre esta superficie?

28.14 (a) En un experimento de adsorción de oxígeno sobre tungsteno se observa que se desorbe el mismo volumen de oxígeno en 27 min a 1856 K que en 2.0 min a 1978 K. ¿Cuál es la energía de activación para la desorción? ¿Cuánto se tardará en desorber la misma cantidad de gas a (a) 298 K, (b) 3000 K?

28.14 (b) En un experimento de adsorción de eteno sobre hierro se observa que se desorbe el mismo volumen de oxígeno en 1856 s a 873 K que en 8.44 s a 1012 K. ¿Cuál es la energía de activación para la desorción? ¿Cuánto se tardará en desorber la misma cantidad de gas a (a) 298 K, (b) 1500 K?

Problemas

Problemas numéricos

28.1 El níquel es un cristal cúbico centrado en las caras con una celda unidad de 352 pm de lado. ¿Cuál es el número de átomos expuestos por centímetro cuadrado de una superficie formada por los planos (a) (100), (b) (110), (c) (111)? Calcular la frecuencia de colisiones moleculares por átomo superficial en un recipiente que contiene (a) hidrógeno, (b) propano a 25°C cuando la presión es de (i) 100 Pa, (ii) 0.10 μTorr.

28.2 Los siguientes datos corresponden a la quimioadsorción de hidrógeno sobre cobre en polvo a 25°C. Confirmar que, a bajos recubrimientos, se ajustan a una isoterma de Langmuir. Calcular el valor de K para el equilibrio de adsorción y el volumen adsorbido correspondiente al recubrimiento completo.

p/Torr	0.19	0.97	1.90	4.05	7.50	11.95
V/cm^3	0.042	0.163	0.221	0.321	0.411	0.471

28.3 Los siguientes datos corresponden a la adsorción de amoniaco sobre fluoruro de bario. Confirmar que se ajustan a una isoterma de BET y calcular los valores de c y V_{mon}.

(a) θ = 0°C, p^* = 3222 Torr:

p/Torr	105	282	492	594	620	755	798
V/cm^3	11.1	13.5	14.9	16.0	15.5	17.3	16.5

(b) θ = 18.6°C, p^* = 6148 Torr:

p/Torr	39.5	62.7	108	219	466	555	601	765
V/cm^3	9.2	9.8	10.3	11.3	12.9	13.1	13.4	14.1

28.4 Los siguientes datos han sido obtenidos para la adsorción de H_2 sobre una superficie de 1.00 g de cobre a 0°C. El volumen de H_2 es el que ocuparía el gas en STP (0°C y 1 atm).

p/atm	0.050	0.100	0.150	0.200	0.250
V/mL	1.22	1.33	1.31	1.36	1.40

Determinar el volumen de H_2 necesario para formar una monocapa y estimar el área superficial de la muestra de cobre. La densidad del hidrógeno líquido es de 0.0708 g cm^{-3}.

28.5 Los diseñadores de una planta industrial nueva quieren utilizar un catalizador, cuyo nombre codificado es CR-1, en una etapa que incluye la fluoración del butadieno. Como primera etapa de su investigación, determinan la forma de la isoterma de adsorción. Los siguientes datos corresponden al volumen de butadieno adsorbido por gramo de CR-1 a 15°C y a diferentes presiones del gas. ¿A estas presiones, es aplicable la isoterma de Langmuir?

p/Torr	100	200	300	400	500	600
V/cm^3	17.9	33.0	47.0	60.8	75.3	91.3

Investigar si la isoterma de BET describe mejor la adsorción de butadieno sobre CR-1. A 15°C, p^*(butadieno) = 200 kPa. Calcular c y V_{mon}.

28.6 La adsorción de solutos sobre sólidos a partir de líquidos sigue, a menudo, una isoterma de Freundlich. Comprobar la aplicabilidad de esta isoterma a los siguientes datos correspondientes a la adsorción de ácido acético sobre carbón a 25°C y calcular los valores de los parámetros c_1 y c_2.

[ácido] /(mol L^{-1})	0.05	0.10	0.50	1.0	105
w_a/g	0.04	0.06	0.12	0.16	0.19

siendo w_a la masa adsorbida por unidad de masa de carbón.

28.7 En algunas reacciones catalíticas los productos se pueden adsorber más fuertemente que los gases reaccionantes. Éste es el caso, por ejemplo, de la descomposición catalítica del amoniaco sobre platino a 1000°C. Como primera etapa del estudio de cinéticas de este tipo, demostrar que la velocidad de descomposición del amoniaco debería seguir

$$\frac{dp_{NH_3}}{dt} = -k_c \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}}$$

en el límite de adsorción muy fuerte del hidrógeno. Empezar demostrando que, cuando un gas J se adsorbe muy fuertemente, y su presión es p_J, las fracción de centros sin recubrir es aproximadamente $1/Kp_J$. Resolver la ecuación de velocidad para la descomposición catalítica del NH_3 sobre platino y demostrar que la representación de $F(t) = (1/t) \ln (p/p_0)$ frente a $G(t) = (p - p_0)/t$, donde p es la presión de amoniaco, debe ser una línea recta a partir de la que se puede determinar k_c. Comprobar la ecuación de velocidad con los siguientes datos y determinar k_c para la reacción.

t/s	0	30	60	100	160	200	250
p/Torr	100	88	84	80	77	74	72

Problemas teóricos

28.8 La deposición de átomos e iones sobre una superficie depende de su capacidad de unión y, por tanto, de los cambios energéticos que tienen lugar. Como ejemplo, considerar una red cuadrada bidimensional de iones monovalentes positivos y negativos separados 200 pm y un catión que se acerca a la terraza superior de esta disposición desde lo alto de la página. Calcular, por suma directa, su interacción de Coulomb cuando está en una vacante directamente encima de un anión. Considerar ahora un escalón alto de la misma red y que el ion que se aproxima se dirige a la esquina formada por el escalón y la terraza. Calcular la energía de Coulomb para esta posición y decidir si es probable que el catión se deposite en esta posición.

28.9 Aunque las interacciones atractivas de van der Waals entre moléculas individuales varían con R^{-6}, la interacción entre una molécula y un sólido cercano (una colección homogénea de moléculas) varía según R^{-3}, siendo R su distancia vertical a la superficie. Confirmar está afirmación y calcular la energía de interacción entre un átomo de Ar y una superficie de argón sólido, suponiendo un potencial de Lennard-Jones (6, 12). Estimar la distancia de equilibrio de un átomo sobre la superficie.

28.10 Utilizar la isoterma de adsorción de Gibbs (otro nombre para la Ec. 23.47) paras demostrar que el volumen adsorbido por unidad de área de sólido,V_a/σ, está relacionado con la presión del gas mediante $V_a = -(\sigma/RT)(\mathrm{d}\mu/\mathrm{d}\ln p)$, siendo μ el potencial químico del gas adsorbido.

28.11 Si se conoce la dependencia del potencial químico del gas con la fracción de recubrimiento, la isoterma de adsorción de Gibbs, Ec. 23.47, se puede integrar para obtener la relación entre V_a y p, como en una isoterma de adsorción normal. Por ejemplo, suponer que la variación del potencial químico de un gas cuando se adsorbe tiene la forma $\mathrm{d}\mu = -c_2(RT/\sigma)\,\mathrm{d}V_a$, donde c_2 es una constante de proporcionalidad. Demostrar que en este caso la isoterma de Gibbs conduce a la isoterma de Freundlich.

28.12 Finalmente, cerremos el círculo y retomemos la isoterma de Langmuir. Hallar la forma de $\mathrm{d}\mu$ que, sustituida en la isoterma de adsorción de Gibbs, conduce a la isoterma de Langmuir.

Problemas adicionales propuestos por Carmen Giunta y Charles Trapp

28.13 N.E. Shafer y R.N. Zare en el artículo "Through a beer glass darkly" [*Phys. Today* **44**, 48 (1991)] observan que las burbujas que ascienden desde el fondo del vaso de cerveza incrementan su tamaño a medida que suben. La razón es que al abrir la botella de cerveza la presión parcial del CO_2 disuelto en la cerveza es mayor que la presión del CO_2 en la burbuja. Suponiendo que la diferencia de presiones es aproximadamente constante, la variación del número de moléculas de CO_2, N, es proporcional al área superficial de la burbuja, esto es, $\mathrm{d}N/\mathrm{d}t = 4\pi r^2 g$, siendo g una constante y r el radio de la burbuja dependiente del tiempo. (a) Usar la ecuación de los gases ideales para demostrar que el radio de la burbuja aumenta linealmente con el tiempo de acuerdo con $r = r_0 + vt$, donde r_0 es el radio inicial y v la velocidad de crecimiento de este radio. Hallar también una expresión para v. (b) Shafer y Zare observan que la velocidad y el espaciado entre burbujas en un haz vertical que procede del fondo del vaso aumentan con la altura. Sus datos de radios y alturas en función del tiempo, con la imprecisión característica, son:

Tiempo/s	Radios, r/cm	Alturas, z/cm
0.00	0.017 ± 0.004	0.0 ± 0.2
0.54 ± 0.04	0.020	1.2
1.08	0.026	3.4
2.16	0.025	5.2
2.70	0.030	9.6
3.24	0.031	12.4
3.78	0.034	15.6

Comprobar el ajuste de los radios a la ecuación y, a partir del ajuste, determinar v y la constante g. Encontrar también una relación empírica entre la altura y el tiempo y entre la diferencia de alturas y el tiempo.

28.14 A. Akgerman y M. Zardkoohi [*J. Chem. Eng. Data* **41**, 185 (1996)] estudiaron la adsorción de fenol en disoluciones acuosas sobre ceniza a 20°C y ajustaron sus observaciones a una isoterma de Freundlich del tipo $c_{ads} = Kc_{sol}^{1/n}$, donde c_{ads} es la concentración de fenol adsorbido y c_{sol} la concentración de fenol acuoso. Entre sus datos figuran los siguientes:

c_{sol}/(mg g^{-1})	8.26	15.65	25.43	31.74	40.00
c_{ads}/(mg g^{-1})	4.4	19.2	35.2	52.0	67.2

Determinar las constantes K y n. ¿Qué información adicional sería necesaria para expresar los datos en función de la fracción de recubrimiento θ?

28.15 C. Huang y W.P. Cheng [*J. Colloid Interface Sci.* **188**, 270 (1997)] estudiaron la adsorción del ion hexacianoferrato (III), $[Fe(CN)_6]^{3-}$, sobre γ-Al_2O_3 a partir de disoluciones acuosas y ajustaron los datos a una isoterma de Langmuir modificada, obteniendo los siguientes valores para K a un pH = 6.5:

T/K	283	298	308	318
10^{-11} K	2.642	2.078	1.286	1.085

Determinar la entalpia de adsorción isostérica, $\Delta_{ads}H^{\ominus}$ a este pH. En estas condiciones, los investigadores también proporcionan el dato $\Delta_{ads}S^{\ominus} = +146$ J K^{-1}mol^{-1}. Determinar $\Delta_{ads}G^{\ominus}$.

28.16 M.-G. Olivier y R. Jadot [*J. Chem. Eng. Data* **42**, 230 (1997)] estudiaron la adsorción de butano sobre sílice gel. A 303 K, las cantidades adsorbidas (en moles por kilogramo de sílice gel) son:

p/kPa	31.00	38.22	53.03	76.38	101.97
n/(mol kg^{-1})	1.00	1.17	1.54	2.04	2.49
p/kPa	130.47	165.06	182.41	205.75	219.91
n/(mol kg^{-1})	2.90	3.22	3.30	3.35	3.36

Ajustar estos datos a una isoterma de Langmuir y determinar el valor de n correspondiente a una monocapa y la constante K.

28.17 En un estudio relacionado con los convertidores catalíticos de los automóviles, C.E. Wartnaby, Y.Y. Yeo y D.A. King [*J. Phys. Chem.* **100**, 12483 (1996)] midieron las entalpías de adsorción del CO, NO y O_2 sobre superficies 110 de platino inicialmente limpias. El valor obtenido de $\Delta_{ads}H^{\ominus}$ para el NO es de −160 kJ mol^{-1}. ¿Cuán más fuertemente está adsorbido el NO a 500°C que a 400°C?

28.18 Los siguientes datos corresponden a la cantidad, s, de acetona (propanona) adsorbida sobre carbón a partir de una disolución acuosa de concentración c a 18°C.

c/(mol L^{-1})	15.0	23.0	42.0	84.0	165	390	800
s/(mmol acetona/g carbón)	0.60	0.75	1.05	1.50	2.15	3.50	5.10

¿Qué isoterma se ajusta mejor, Langmuir, Freundlich o Temkin?

28.19 La extracción o recuperación de compuestos orgánicos volátiles (VOC) de corrientes gaseosas de evacuación es un proceso importante en ingeniería medio ambiental. Para este proceso se ha utilizado como adsorbente el carbón activo, aunque la presencia de humedad en la corriente reduce su eficacia. M.-S. Chou y J.-H. Chiou [*J. Envir. Engrg. ASCE* **123**, 437 (1997)] han estudiado el efecto del contenido de humedad sobre la capacidad de adsorción de carbón activo granulado (GAC) para el hexano y el ciclohexano en corrientes de aire. A partir de los datos obtenidos con corrientes secas, recogidos en la siguiente tabla, deducen que el GAC sigue una isoterma de tipo Langmuir en la que $q_{VOC,\,RH=0} = abc_{VOC}/(1 + bc_{VOC})$, siendo $q_{VOC} = m_{VOC}/m_{GAC}$, RH la humedad relativa, a la capacidad de adsorción máxima, b el parámetro de afinidad y c la concentración en partes por millón (ppm).

	$q_{VOC,\,RH=0}$(ciclohexano)				
c/ppm	33.6°C	41.5°C	57.4°C	76.4°C	99°C
200	0.080	0.069	0.052	0.042	0.027
500	0.093	0.083	0.072	0.056	0.042
1000	0.101	0.088	0.076	0.063	0.045
2000	0.105	0.092	0.083	0.068	0.052
3000	0.112	0.102	0.087	0.072	0.058

(a) Estudiar la bondad del ajuste mediante regresión lineal de $1/q_{VOC,\,RH=0}$ frente a $1/c_{VOC}$ y determinar valores de a y b. (b) Los parámetros a y b están relacionados con $\Delta_{ad}H$, la entalpía de adsorción, y con Δ_bH, la diferencia entre las energías de activación para la adsorción y la desorción de las moléculas de VOC, mediante ecuaciones de tipo Arrhenius: $a = k_a e^{-\Delta_{ad}H}$; $b = k_b e^{-\Delta_b H}$. Comprobar el ajuste de los datos a estas ecuaciones y obtener los valores de k_a, k_b, $\Delta_{ad}H$ y Δ_bH. (c) ¿Qué interpretación se podría dar a k_a y k_b?

28.20 M.-S. Chou y J.-H. Chiou [*J. Envir. Engrg. ASCE* **123**, 437 (1997)] han estudiado el efecto del contenido de humedad sobre la capacidad de adsorción de carbón activo granulado (GAC, Norit PK 1-3) para la adsorción de los compuestos orgánicos volátiles (VOC) hexano y ciclohexano en corrientes de aire. La siguiente tabla muestra las capacidades de adsorción ($q_{agua} = m_{agua}/m_{GAC}$) del GAC para el agua pura a partir de corrientes de aire húmedas en función de la humedad relativa (RH) en ausencia de VOC y a 41.5°C.

RH	0.00	0.26	0.49	0.57	0.80	1.00
q_{agua}	0.00	0.026	0.072	0.091	0.161	0.229

Los autores concluyen que, a ésta y otras temperaturas, los datos se ajustan a una isoterma de tipo Freundlich, $q_{agua} = k(\mathrm{RH})^{1/n}$. (a) Comprobar esta hipótesis para los datos a 41.5°C y calcular las constantes k y n. (b) ¿Por qué los VOC pueden seguir un modelo de Langmuir y el agua uno de Freundlich? (c) Los siguientes valores corresponden a la razón $r_{VOC} = q_{VOC}/q_{VOC,\,RH=0}$ a 41.5°C, cuando tanto el agua como el ciclohexano están presentes en la corriente de aire.

RH	0.00	0.10	0.25	0.40	0.53	0.76	0.81
r_{VOC}	1.00	0.98	0.91	0.84	0.79	0.67	0.61

Los autores proponen que estos datos se ajustan a la ecuación $r_{VOC} = 1 - q_{agua}$. Comprobar esta hipótesis, determinar los valores de k y n y compararlos con los obtenidos en el apartado (b) para el agua pura. Sugerir los motivos de cualquier diferencia.

28.21 La eliminación de productos pretrolíferos mediante tanques enterrados con fugas es una seria amenaza para la limpieza de las aguas subterráneas. Los compuestos BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xilanos) son un problema debido a su toxicidad, incluso a bajas concentraciones. D.S. Kershaw, B.C. Kulik y S. Pamukcu [*J. Geotech. & Geoenvir. Engrg.* **123**, 324 (1997)] han estudiado la capacidad de la goma base de neumáticos para sorber (adsorber y absorber) benceno y *o*-xilano. Aunque la sorción implica más fenómenos que las interacciones superficiales, normalmente se observa que los datos de sorción se ajustan a alguna de las isotermas de adsorción. En este estudio, los autores han comprobado el ajuste de sus datos a las isotermas lineal ($q = Kc_{eq}$), de Freundlich ($q = K_F c_{eq}^{1/n}$) y de Langmuir ($q = K_L M c_{eq}/(1 + K_L c_{eq})$, siendo q la masa de disolvente sorbida por gramo de goma base (en miligramos por gramo), K y M constantes empíricas y c_{eq} la concentración de equilibrio en disolución del contaminante (en miligramos por litro). (a) Determinar las unidades de las constantes empíricas. (b) Determinar cuál de las isotermas se ajusta mejor a los siguientes datos correspondientes a la sorción de benceno sobre goma base.

c_{eq}/(mg L^{-1})	97.10	36.10	10.40	6.51	6.21	2.48
q/(mg g^{-1})	7.13	4.60	1.80	1.10	0.55	0.31

(c) Comparar la eficacia de sorción de la goma base con la de carbón activo granulado, para el que se ha comprobado que el benceno se ajusta a una isoterma de Freundlich $q = 1.0c_{eq}^{1.6}$ con un coeficiente de regresión $R^2 = 0.94$.

29 Electroquímica dinámica

Procesos en electrodos

29.1 La doble capa eléctrica

29.2 Velocidad de transferencia de carga

29.3 Polarización

Procesos electroquímicos

29.4 Electrólisis

29.5 Características de las celdas de trabajo

Producción de energía y corrosión

29.6 Pilas de combustible y pilas secundarias

29.7 Corrosión

Ideas clave

Lecturas adicionales

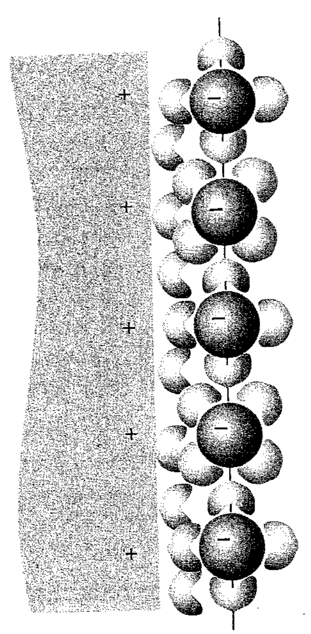
Ejercicios

Problemas

En este capítulo final examinaremos un nuevo ejemplo de cambio químico que es el que resulta de la transferencia de electrones en los electrodos. La aproximación que adoptaremos es básicamente fenomenológica y utiliza el lenguaje termodinámico inspirado en la teoría del complejo activado. En primer lugar, construiremos un modelo para la interfase electrodo-disolución que utilizaremos para deducir relaciones entre la densidad de corriente en los electrodos y el sobrepotencial, que es la diferencia entre el potencial del electrodo cuando hay paso de corriente y cuando no lo hay. La variación de la intensidad con el sobrepotencial se puede utilizar para deducir detalles del mecanismo del proceso responsable de la reacción redox que tiene lugar en el electrodo. La ecuación de Butler-Volmer es también útil para analizar el comportamiento de las celdas de trabajo y para demostrar que su potencial eléctrico cuando están en funcionamiento es distinto del potencial obtenido a intensidad nula. La misma aproximación se puede utilizar para hacer un análisis cinético de las reacciones responsables de la corrosión y apuntar los métodos que pueden ser útiles para disminuir su velocidad.

Las consecuencias económicas de la electroquímica son prácticamente incalculables. La mayoría de los métodos modernos para generar electricidad son poco eficaces y el desarrollo de las pilas de combustible podría revolucionar tanto nuestra producción como nuestra distribución de energía. Hoy en día, generamos energía de una forma ineficaz para producir unos bienes que después se estropean debido a la corrosión. Cada etapa de esta secuencia tan poco productiva se podría mejorar si aumentara nuestro conocimiento sobre la cinética de los procesos electroquímicos. De forma similar, las técnicas de electrosíntesis orgánica e inorgánica, donde un electrodo es un componente activo de un proceso industrial, dependen del conocimiento detallado de los factores que afectan a sus velocidades.

La mayor parte de la electroquímica está relacionada con los procesos que tienen lugar en la interfase entre un electrodo y una disolución iónica, de manera que el problema cinético que veremos en este capítulo es la velocidad a la que una especie que se puede oxidar o reducir –en general, especie electroactiva– puede perder o ganar electrones. Una medida de esta velocidad es la **densidad de corriente,** j, el flujo de carga a través de una determinada zona (la corriente eléctrica dividida por el área de la zona). La mayoría de las discusiones siguientes están relacionadas con las propiedades que determinan la densidad de corriente y con sus consecuencias.



29.1 Un modelo sencillo para la doble capa eléctrica la considera formada por dos planos de cargas rígidos, uno de ellos, el plano externo de Helmholtz, originado por los iones con sus moléculas de solvatación y el otro debido al propio electrodo.

Procesos en electrodos

Cuando sólo nos interesan propiedades de equilibrio, no hay necesidad de conocer los detalles de la separación de cargas responsable de la diferencia de potencial en una interfase (de la misma manera que no es necesario proponer un mecanismo de reacción cuando se está estudiando un equilibrio). Sin embargo, una descripción de la interfase se convierte en esencial cuando nuestro interés se centra en la velocidad de transferencia de carga.

29.1 La doble capa eléctrica

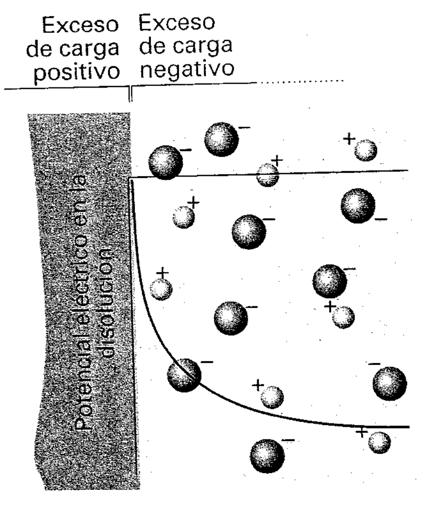
Un electrodo adquiere una carga positiva respecto a la disolución más cercana si los electrones abandonan el electrodo y la concentración local de cationes disminuye. El modelo más primitivo de la interfase es el de una **doble capa eléctrica**, consistente en una lámina de carga positiva situada en la superficie del electrodo y una negativa contigua situada en la disolución (o viceversa)

(a) Estructura de la doble capa

Se puede obtener una idea más detallada de la interfase analizando la situación de los iones y dipolos eléctricos en la disolución. En el **modelo de Helmholtz** de la doble capa los iones solvatados se sitúan ordenadamente sobre la superficie del electrodo, manteniéndose separados de él mediante sus esferas de hidratación (Fig. 29.1). La situación de esta capa de carga iónica la fija el denominado **plano externo de Helmholtz** (OHP), el plano que pasa a través de los iones solvatados. En un refinamiento de este modelo, los iones que han perdido su esfera de solvatación y han quedado unidos a la superficie del electrodo mediante enlaces químicos, se considera que forman parte del **plano interno de Helmholtz** (IHP). El modelo de Helmholtz no tiene el cuenta el efecto de la agitación térmica, que tiende a romper y dispersar el rígido plano externo de carga. En el **modelo de Gouy-Chapman** de la **doble capa difusa**, se considera el desorden provocado por la agitación térmica de la misma manera que en el modelo de Debye-Hückel se introduce la atmósfera iónica de un ion (Sección 10.2c), sustituyendo el ion central por un electrodo plano infinito.

La Fig. 29.2 muestra la diferencia entre las concentraciones locales de cationes y aniones según el modelo de Gouy-Chapman y sus concentraciones en el seno de la disolución. Los iones de carga opuesta se acumulan cerca del electrodo mientras que los de la misma carga son repelidos. La modificación de las concentraciones locales cerca del electrodo hace que la utilización de coeficientes de actividad calculados a partir de la concentración de la disolución pueda conducir a errores cuando se estudian propiedades termodinámicas de iones cerca de la interfase. Éste es uno de los motivos por los que las medidas en electroquímica dinámica se realizan prácticamente siempre utilizando un gran exceso de electrolito soporte (por ejemplo, una disolución 1 M de una sal, de un ácido o de una base). Bajo estas condiciones, los coeficientes de actividad permanecen prácticamente constantes porque la presencia de los iones inertes predomina sobre los cambios locales provocados por las reacciones que tienen lugar.[1]

Ni el modelo de Helmholtz ni el de Gouy-Chapman son una buena representación de la estructura de la doble capa. El primero magnifica la rigidez de la disolución local, mientras que el segundo no tiene en cuenta su estructura. De la combinación de los dos surge el **modelo de Stern**, en el que los iones más cercanos al electrodo se hallan ordenados en un plano rígido de Helmholtz y los más alejados están dispersos según el modelo de Gouy-Chapman.

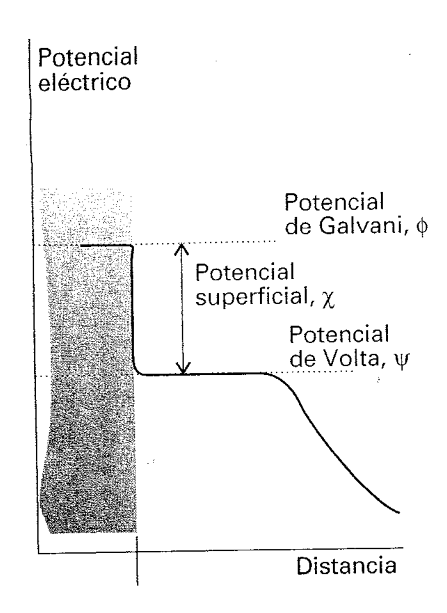


29.2 El modelo de Gouy-Chapman para la doble capa eléctrica considera la región externa como una atmósfera de carga opuesta, similar al modelo de Debye-Hückel para la atmósfera iónica.

(b) El potencial eléctrico en la doble capa

Para analizar el potencial en la interfase podemos imaginar que separamos el electrodo de la disolución, pero manteniendo las cargas del metal y de la disolución fijas en sus posiciones.

1 La utilización de una disolución concentrada también minimiza los efectos de la migración iónica y de la caída óhmica.



29.3 Variación del potencial con la distancia a un electrodo que ha sido separado del electrolito sin que se hayan reajustado las cargas. Se obtiene un diagrama similar para la disolución separada.

Una carga de prueba positiva situada a una gran distancia del electrodo aislado experimenta un potencial de Coulomb que varía inversamente con la distancia (Fig. 29.3). A medida que la carga se va aproximando al electrodo, entra en una zona donde el potencial varía más lentamente debido a que la carga superficial no es puntual, sino que se halla repartida sobre una superficie. Alrededor de 100 nm de la superficie, el potencial varía muy ligeramente con la distancia y su valor en esta zona es el denominado **potencial de Volta** o **potencial externo**, ψ. A medida que la carga de prueba se acerca a la capa de electrones de la superficie del electrodo, el potencial que experimenta varía hasta que la carga alcanza la zona interior, el entorno metálico, donde el potencial se denomina **potencial de Galvani**, ϕ. La diferencia entre los potenciales de Galvani y de Volta se conoce como **potencial superficial**, χ.

Si la carga de prueba positiva se acerca a la superficie de la disolución se observa una secuencia de cambios del potencial similar a la expuesta. El potencial llega a su valor de Volta a medida que la carga se acerca al medio cargado y alcanza su valor de Galvani cuando entra en el seno de la disolución.

Supongamos ahora que volvemos a juntar electrodo y disolución, sin ningún cambio en la distribución de carga. La diferencia de potencial entre puntos situados en el seno del metal y puntos situados en el seno de la disolución es la **diferencia de potencial de Galvani** $\Delta\phi$. Aparte de una constante, esta diferencia de potencial de Galvani es el potencial de electrodo, centro de nuestra atención en el Capítulo 10. Ignoraremos la constante e identificaremos las variaciones de $\Delta\phi$ con las variaciones del potencial de electrodo.

Justificación 29.1

Para demostrar la relación entre $\Delta\phi$ y E, considerar la pila $Pt|H_2(g)|H^+(aq)||M^+(aq)|M(s)$ y las semi-reacciones:

$$M^+(aq) + e^- \longrightarrow M(s) \qquad\qquad H^+(aq) + e^- \longrightarrow \tfrac{1}{2}H_2(g)$$

La energía de Gibbs de estas semi-reacciones se puede expresar en función del potencial químico, μ, de todas las especies. Sin embargo, debemos considerar el hecho de que las especies están presentes en fases con potenciales eléctricos distintos. Así, un catión en una zona de potencial positivo tiene un potencial químico mayor (es químicamente más activo en el sentido termodinámico) que en una zona de potencial cero.

La contribución de un potencial eléctrico al potencial químico se calcula sabiendo que el trabajo eléctrico para situar una carga ze en una zona donde el potencial es ϕ, es $ze\phi$ y, por tanto, el trabajo por mol es $zF\phi$, siendo F la constante de Faraday. Dado que a presión y temperatura constantes el trabajo eléctrico máximo se puede identificar con la variación de energía de Gibbs (Sección 10.2c), la diferencia de potencial químico de un ion con y sin potencial eléctrico presente es $zF\phi$. El potencial químico de un ion en presencia de un potencial eléctrico es el **potencial electroquímico**, $\bar{\mu}$. Así pues,

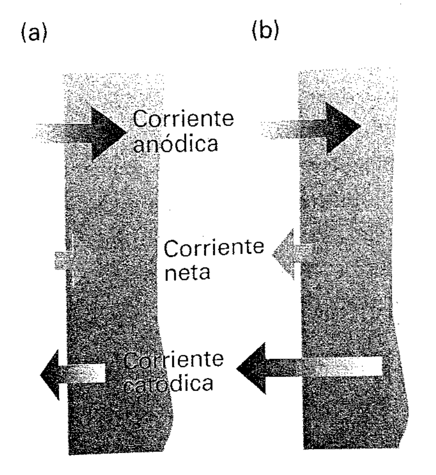
$$\bar{\mu} = \mu + zF\phi \qquad [1]$$

donde μ es el potencial químico de una especie cuando el potencial es cero. Cuando $z = 0$ (una especie neutra), los potenciales químico y electroquímico coinciden.

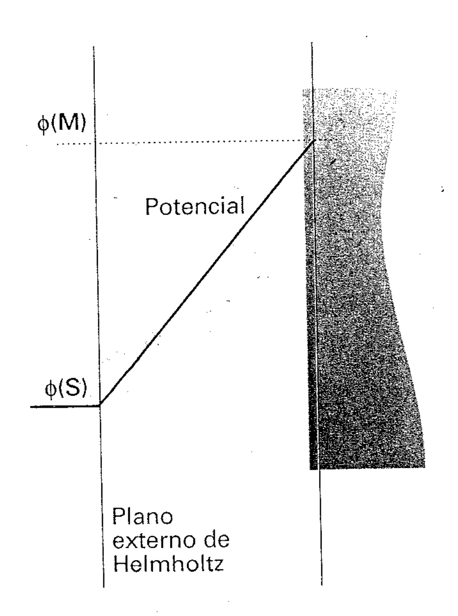
Para expresar la energía de Gibbs de las semi-reacciones en función del potencial electroquímico de las especies, debemos tener en cuenta que los cationes M^+ están en la disolución donde el potencial de Galvani es ϕ_S y los electrones en el electrodo donde es ϕ_M. Se deduce, pues

$$\begin{aligned}\Delta_r G_D &= \bar{\mu}(M) - \{\bar{\mu}(M^+) + \bar{\mu}(e^-)\}\\ &= \mu(M) - \{\mu(M^+) + F\phi_S + \mu(e^-) - F\phi_M\}\\ &= \mu(M) - \mu(M^+) - \mu(e^-) + F\Delta\phi_D\end{aligned}$$

donde $\Delta\phi_D = \phi_M - \phi_S$ es la diferencia de potencial de Galvani en el electrodo de la dere-



29.4 La densidad de corriente neta se define como la diferencia entre las contribuciones catódica y anódica. (a) Cuando $j_a > j_c$ la corriente neta es anódica y se produce una oxidación neta de las especies en disolución. (b) Cuando $j_c > j_a$ la corriente neta es catódica y tiene lugar un proceso neto de reducción.



29.5 El potencial, ϕ, varía linealmente entre dos planos de cargas paralelos y su influencia sobre la energía de Gibbs del estado de transición depende de si éste es más parecido a las especies del plano interno o a las del plano externo.

cha. De la misma manera, en el electrodo de hidrógeno los electrones están en el electrodo de platino a un potencial ϕ_{Pt} y los iones H^+ en la disolución donde el potencial es ϕ_S:

$$\Delta_r G_I = \tfrac{1}{2}\bar{\mu}(H_2) - \{\bar{\mu}(H^+) + \bar{\mu}(e^-)\}$$
$$= \tfrac{1}{2}\mu(H_2) - \mu(H^+) - \mu(e^-) + F\Delta\phi_I$$

donde $\Delta\phi_I = \phi_{Pt} - \phi_S$ es la diferencia de potencial de Galvani en el electrodo de la izquierda.

La energía de Gibbs de la reacción global es:

$$\Delta_r G_D - \Delta_r G_I = \mu(M) + \mu(H^+) - \mu(M^+) - \tfrac{1}{2}\mu(H_2) + F(\Delta\phi_D - \Delta\phi_I)$$
$$= \Delta_r G + F(\Delta\phi_D - \Delta\phi_I)$$

donde $\Delta_r G$ es la energía de Gibbs de la reacción. Cuando se contrarresta la pila mediante una fuente de potencial externa, el sistema está en equilibrio y la energía de Gibbs global es nula,[2] de manera que

$$0 = \Delta_r G + F(\Delta\phi_D - \Delta\phi_I)$$

que se reordena a

$$\Delta_r G = -F(\Delta\phi_D - \Delta\phi_I) \tag{2}$$

Si se compara este resultado con el establecido en la Sección 10.4e,

$$\Delta_r G = -FE \qquad E = E_D - E_I \tag{3}$$

se deduce que

$$E_D - E_I = \Delta\phi_D - \Delta\phi_I \tag{4}$$

Éste es el resultado esperado, que implica que la diferencia de potencial de Galvani en cada electrodo puede diferir del potencial de electrodo en una constante, que se anula al considerar la diferencia.

29.2 Velocidad de transferencia de carga

Dado que la reacción electródica es heterogénea, es natural expresar su velocidad como el flujo de productos, o sea, la cantidad de materia generada en una zona de la superficie del electrodo en un intervalo de tiempo dividida por el área de la zona y la duración del intervalo.

(a) Las ecuaciones de velocidad

Una ecuación de velocidad heterogénea de primer orden tiene la forma

$$\text{Flujo de productos} = k[\text{especie}] \tag{5}$$

donde [especie] es la concentración molar de la especie relevante en la disolución cercana al electrodo, justo después de la doble capa. La constante de velocidad tiene las dimensiones de longitud/tiempo (por ejemplo, cm s^{-1}). Si las concentraciones molares de las especies oxidadas y reducidas fuera de la doble capa son [Ox] y [Red], respectivamente, la velocidad de reducción de Ox, v_{Ox}, es:

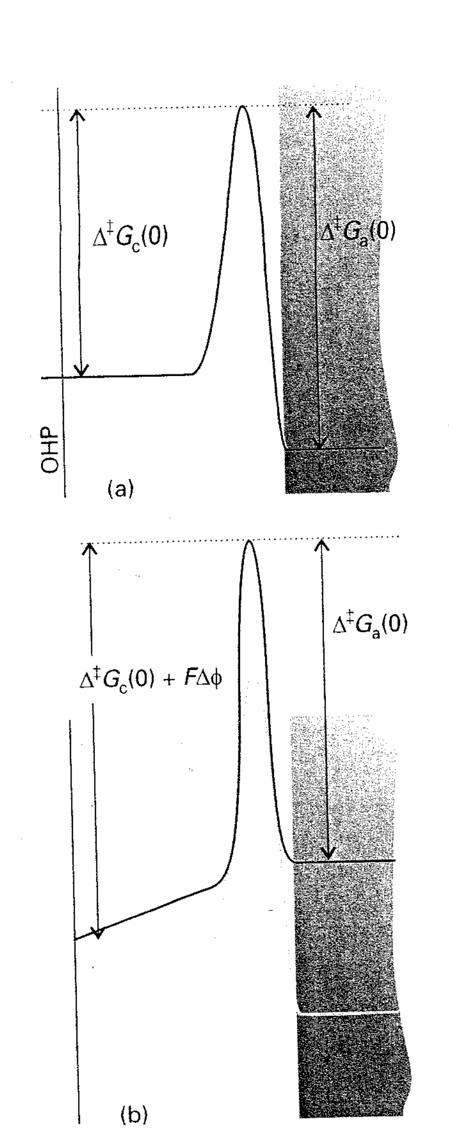
$$v_{Ox} = k_c[\text{Ox}] \tag{6a}$$

y la de oxidación de Red, v_{Red}:

$$v_{Red} = k_a[\text{Red}] \tag{6b}$$

(posteriormente se justificará la notación k_c y k_a).

2 La reacción de la pila no está necesariamente en equilibrio: su tendencia al cambio está contrarrestada por la fuente externa de potencial de forma que globalmemte la situación es de tablas.



29.6 Cuando el estado de transición se parece a una especie que ha sufrido una reducción, la energía de activación de Gibbs para la intensidad anódica permanece prácticamente inalterada y todo el efecto se aplica a la intensidad catódica. (a) Diferencia de potencial nula; (b) Diferencia de potencial no nula.

Consideremos ahora una reacción en el electrodo en la que un ion se reduce por la transferencia de un único electrón en la etapa determinante de la velocidad.[3] La densidad de corriente en el electrodo es la diferencia entre las densidades de corriente generadas por la reducción de Ox y la oxidación de Red. Dado que los procesos redox en el electrodo suponen la transferencia de un electrón en cada una de las reacciones, las densidades de corriente, j, consecuencia de los procesos redox son las velocidades (expresadas anteriormente) multiplicadas por la carga transferida por mol de reacción, lo que viene dado por la constante de Faraday. Por tanto, existe una **densidad de corriente catódica** de magnitud

$$j_c = Fk_c[\mathrm{Ox}] \tag{7a}$$

generada por la reducción. Igualmente, existe una **densidad de corriente anódica** opuesta y de magnitud

$$j_a = Fk_a[\mathrm{Red}] \tag{7b}$$

generada por la oxidación.[4] La densidad de corriente neta en el electrodo (Fig. 29.4) es la diferencia

$$j = j_a - j_c = Fk_a[\mathrm{Red}] - Fk_c[\mathrm{Ox}] \tag{8}$$

Obsérvese que cuando $j_a > j_c$, de manera que $j > 0$, la corriente es anódica (Fig. 29.4a); cuando $j_c > j_a$, de manera que $j < 0$, la corriente es catódica (Fig. 29.4b)

(b) La energía de activación de Gibbs

Si una especie tiene que participar en una reducción u oxidación en el electrodo, debe desprenderse de las moléculas de solvatación, migrar a través de la doble capa eléctrica y después de recibir o perder un electrón, ajustar su esfera de solvatación. Asimismo, la especie generada que aún está en el plano interno debe desprenderse y migrar hacia el seno de la disolución. Como ambos procesos están activados, cabe esperar que sus constantes de velocidad se puedan expresar en la forma propuesta por la teoría del complejo activado:

$$k = Be^{-\Delta^{\ddagger}G/RT} \tag{9}$$

siendo $\Delta^{\ddagger}G$ la energía de activación de Gibbs y B una constante con las mismas dimensiones que k.

Sustituyendo la Ec. 9 en la Ec. 8 se obtiene

$$j = FB_a[\mathrm{Red}]e^{-\Delta^{\ddagger}G_a/RT} - FB_c[\mathrm{Ox}]e^{-\Delta^{\ddagger}G_c/RT} \tag{10}$$

En esta expresión hemos supuesto que las energías de activación de Gibbs para los procesos anódico y catódico son diferentes. Esta diferencia es el centro de la discusión siguiente.

(c) La ecuación de Butler-Volmer

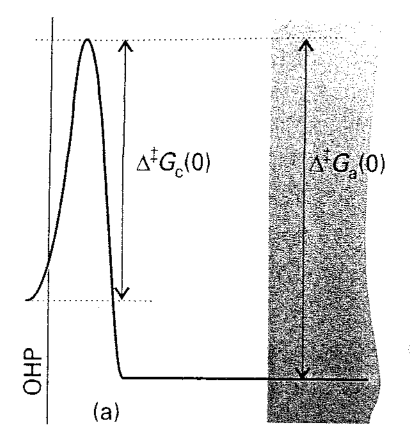
Relacionaremos ahora j con la diferencia de potencial de Galvani, cuya variación a lo largo de la doble capa se muestra esquemáticamente en la Fig. 29.5.

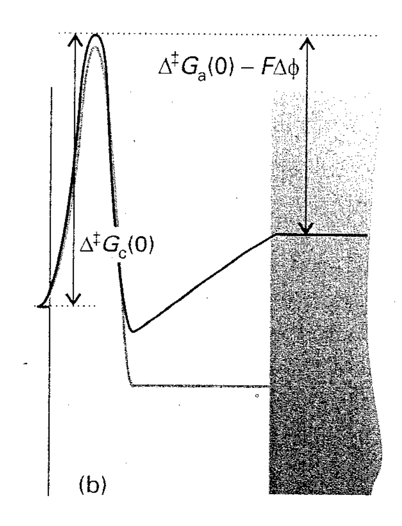
Consideremos la reacción de reducción $\mathrm{Ox} + e^- \rightarrow \mathrm{Red}$ y su correspondiente perfil de reacción. Si el estado de transición del complejo activado es parecido al producto (representado en la Fig. 29.6 por el máximo del perfil de reacción cercano al electrodo), la energía de activación de Gibbs ha variado desde $\Delta^{\ddagger}G_c(0)$, que es su valor en ausencia de diferencia de potencial en la doble capa, hasta

$$\Delta^{\ddagger}G_c = \Delta^{\ddagger}G_c(0) + F\Delta\phi \tag{11}$$

3 La última frase es importante: en la deposición del cadmio, por ejemplo, sólo se transfiere un electrón en la etapa determinante de la velocidad aunque la reacción de deposición global suponga la transferencia de dos electrones.

4 Recuérdese del Capítulo 10 que el cátodo es donde se da la reducción y, por tanto, la corriente catódica es la generada por la reducción; el ánodo es donde se da la oxidación y la corriente anódica es la generada por la oxidación.





29.7 Cuando el estado de transición se parece a una especie que ha sufrido una oxidación, la energía de activación de Gibbs para la intensidad catódica permanece prácticamente inalterada mientras que la intensidad anódica se ve claramente afectada. (a) Diferencia de potencial nula; (b) Diferencia de potencial no nula.

Así, si el electrodo es más positivo que la disolución, $\Delta\phi > 0$, hay que hacer un trabajo adicional para formar el complejo activado a partir de Ox; en este caso la energía de activación de Gibbs ha aumentado. Si el estado de transición es parecido al reactivo (representado en la Fig. 29.7 por el máximo del perfil de reacción cercano al plano externo de la doble capa), entonces $\Delta^{\ddagger}G_c$ es independiente de $\Delta\phi$. En un sistema real, el estado de transición está situado entre estos dos casos extremos y la energía de activación de Gibbs para la reducción se expresa como

$$\Delta^{\ddagger}G_c = \Delta^{\ddagger}G_c(0) + \alpha F\Delta\phi \quad (12)$$

El parámetro α se conoce como el **coeficiente de transferencia** (catódico) y su valor está comprendido entre 0 y 1. Experimentalmente, el valor de α a menudo está cercano a 0.5

Considerenos ahora la reacción de oxidación Red $\longrightarrow$ Ox + e^- y su perfil de reacción, para los que se aplican razonamientos similares. En este caso, Red cede un electrón al electrodo, de manera que no hay trabajo adicional si el estado de transición es parecido al reactivo (representado en la Fig. 29.6 por el máximo cercano al electrodo). El trabajo extra será $-F\Delta\phi$ si es parecido al producto (el máximo cercano al plano externo, Fig. 29.7). En general (Fig. 29.8), la energía de activación de Gibbs para este proceso anódico es

$$\Delta^{\ddagger}G_a = \Delta^{\ddagger}G_a(0) - (1-\alpha)F\Delta\phi \quad (13)$$

Sustituyendo las dos expresiones para la energía de activación en la Ec. 10 se obtiene

$$j = FB_a[\text{Red}]e^{-\Delta^{\ddagger}G_a(0)/RT}e^{(1-\alpha)F\Delta\phi/RT} - FB_c[\text{Ox}]e^{-\Delta^{\ddagger}G_c(0)/RT}e^{-\alpha F\Delta\phi/RT} \quad (14)$$

Esta ecuación, aunque complicada, es una expresión explícita de la densidad de corriente neta en función de la diferencia de potencial.

La apariencia de la Ec. 14 se puede simplificar primeramente escribiendo

$$f = \frac{F}{RT} \quad [15]$$

y, a continuación, identificando las densidades de corriente individuales anódica y catódica:

$$\left.\begin{aligned} j_a &= FB_a[\text{Red}]e^{-\Delta^{\ddagger}G_a(0)/RT}e^{(1-\alpha)f\Delta\phi} \\ j_c &= FB_c[\text{Ox}]e^{-\Delta^{\ddagger}G_c(0)/RT}e^{-\alpha f\Delta\phi} \end{aligned}\right\} \quad j = j_a - j_c \quad (16)$$

Ejemplo 29.1 Cálculo de la densidad de corriente

Calcular la variación de la densidad de corriente catódica en un electrodo cuando la diferencia de potencial varía desde 1.0 V hasta 2.0 V a 25°C.

Método Se puede utilizar la Ec. 16 para expresar la relación entre las densidades de corriente catódicas j_c' y j_c cuando las diferencias de potencial son $\Delta\phi'$ y $\Delta\phi$. Considerar el valor de α típico de 0.5.

Respuesta La relación es

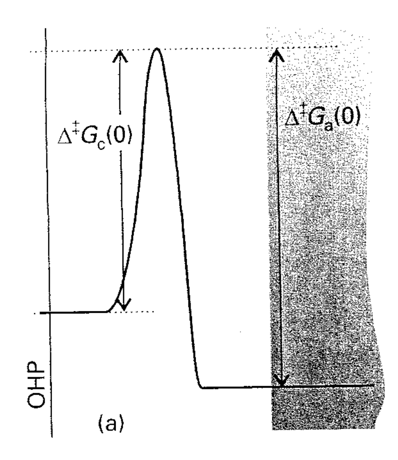
$$\frac{j_c'}{j_c} = e^{-\alpha f(\Delta\phi' - \Delta\phi)}$$

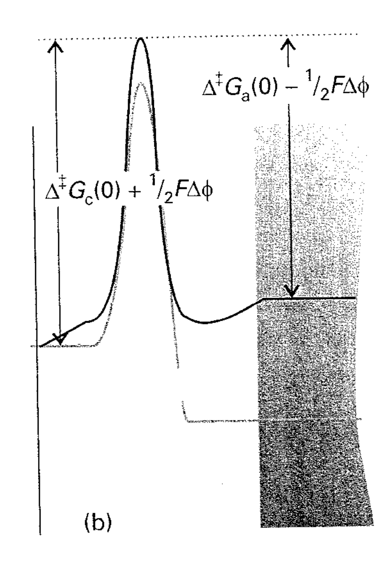
Por tanto, con $\alpha = \frac{1}{2}$ y $\Delta\phi' - \Delta\phi = 1.0$ V,

$$\alpha f \times (\Delta\phi' - \Delta\phi) = \frac{\frac{1}{2} \times (9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}) \times (1.0 \text{ V})}{(8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})} = 19.47$$

(En esta etapa consideramos un número de cifras significativas no justificado.) Por tanto,

$$\frac{j_c'}{j_c} = e^{-19.47} = 4 \times 10^{-9}$$





29.8 Cuando el parecido del estado de transición es intermedio entre una especie oxidada y una reducida, representado aquí por un máximo situado en una posición intermedia determinada por α $(0 < \alpha < 1)$, ambas energías de activación están afectadas; aquí $\alpha \approx 0.5$.

Comentario Esta variación tan elevada de densidad de corriente tiene lugar para un cambio suave y fácilmente aplicable de condiciones. Podemos justificar un cambio tan grande si nos fijamos en que una variación en la diferencia de potencial de 1 V implica una variación en la energía de activación de Gibbs de (1 V) $\times$ F, alrededor de 50 kJ mol^{-1}, que tiene un efecto enorme sobre las velocidades.

Autoevaluación 29.1 Calcular la variación de la densidad de corriente anódica bajo las mismas circunstancias.

$[j'_a/j_a = 3 \times 10^8]$

Si la celda se equilibra mediante una fuente externa, la diferencia de potencial de Galvani, $\Delta\phi$, se puede identificar como el potencial de electrodo (a intensidad nula), E, y escribir[5]

$$j_a = FB_a[\text{Red}]e^{-\Delta^{\ddagger}G_a(0)/RT}e^{(1-\alpha)fE}$$
$$j_c = FB_c[\text{Ox}]e^{-\Delta^{\ddagger}G_c(0)/RT}e^{-\alpha fE} \qquad (17)$$

Cuando estas ecuaciones son aplicables no hay corriente neta en el electrodo (la celda está equilibrada) y, por tanto, ambas densidades de corriente deben ser iguales. A partir de ahora las representaremos a ambas por j_0, que es conocida como la **densidad de corriente de intercambio.**

Cuando la celda está generando corriente (esto es, cuando se conecta una carga entre el electrodo en estudio y un segundo electrodo auxiliar) el potencial de electrodo varía desde su valor a intensidad nula, E, a su valor de trabajo, E', siendo la diferencia entre ambos valores el **sobrepotencial**, η:

$$\eta = E' - E \qquad [18]$$

Por tanto, $\Delta\phi$ varía según

$$\Delta\phi = E + \eta \qquad (19)$$

y las dos densidades de corriente se convierten en

$$j_a = j_0 e^{(1-\alpha)f\eta} \qquad j_c = j_0 e^{-\alpha f\eta} \qquad (20)$$

A partir de la Ec. 14 se obtiene finalmente la **ecuación de Butler-Volmer:**

$$j = j_0\{e^{(1-\alpha)f\eta} - e^{-\alpha f\eta}\} \qquad (21)$$

Todas las discussiones siguientes están basadas en la ecuación de Butler-Volmer.

(d) El límite de sobrepotenciales bajos

Cuando el sobrepotencial es lo suficientemente pequeño como para que $f\eta \ll 1$ (en la práctica, η inferior a unos 0.01 V) se puede hacer un desarrollo de las exponenciales de la Ec. 21 utilizando $e^x = 1 + x + \cdots$ para dar

$$j = j_0\{1 + (1-\alpha)f\eta + \cdots - (1 - \alpha f\eta + \cdots)\} \approx j_0 f\eta \qquad (22)$$

Según esta ecuación, la densidad de corriente es proporcional al sobrepotencial, de manera que para bajos sobrepotenciales la interfase se comporta como un conductor que obedece la ley de Ohm. Cuando existe un pequeño sobrepotencial positivo la intensidad es anódica ($j > 0$ cuando $\eta > 0$) y cuando el sobrepotencial es pequeño y negativo, la intensidad es catódica ($j < 0$ cuando $\eta < 0$). Se puede invertir la relación para calcular la diferencia de

5 Suponemos que podemos identificar el potencial de Galvani con el potencial de electrodo a intensidad nula. Como se ha mencionado anteriormente, ambos potenciales sólo difieren en una constante que se puede considerar incluida en la constante B.

potencial que debe existir si se establece una densidad de corriente j mediante algún circuito externo:

$$\eta = \frac{RTj}{Fj_0} \tag{23}$$

La importancia de esta interpretación se verá posteriormente.

Ilustración

La densidad de corriente de intercambio de un electrodo Pt (s)|H_2 (g)|H^+ (aq) a 298 K es 0.79 mA cm^{-2}. Por tanto, utilizando la Ec. 22 se puede obtener la densidad de corriente cuando el sobrepotencial es de +5.0 mV, sabiendo que $f = F/RT = 1/(25.69 \text{ mV})$:

$$j = j_0 f\eta = \frac{(0.79 \text{ mA cm}^{-2}) \times (5.0 \text{ mV})}{25.69 \text{ mV}} = 0.15 \text{ mA cm}^{-2}$$

La intensidad a través de un electrodo de 5.0 cm^2 de área total sería de 0.75 mA.

Autoevaluación 29.2 ¿Cuánto valdría la intensidad a pH = 2.0, manteniendo las demás condiciones?

[–18 mA (catódica)]

(e) Límite de sobrepotenciales elevados

Cuando el sobrepotencial es elevado y positivo (en la práctica, $\eta \geq 0.12$ V), situación que se da en el electrodo que es el ánodo en una electrólisis, la segunda exponencial de la Ec. 21 es mucho más pequeña que la primera y se puede despreciar. Entonces,

$$j = j_0 e^{(1-\alpha)f\eta} \tag{24}$$

de manera que

$$\ln j = \ln j_0 + (1 - \alpha)f\eta \tag{25}$$

Cuando el sobrepotencial es elevado pero negativo (en la práctica, $\eta \leq -0.12$ V), lo cual corresponde al cátodo en una electrólisis, se puede despreciar la primera exponencial de la Ec. 21. Entonces,

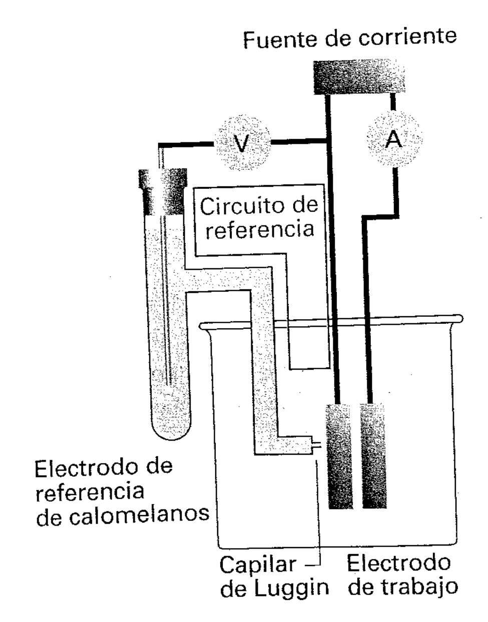
$$j = -j_0 e^{-\alpha f\eta} \tag{26}$$

y por tanto

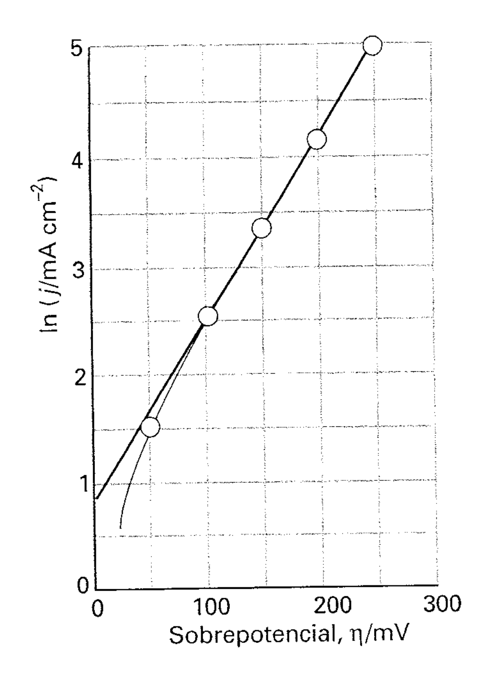
$$\ln(-j) = \ln j_0 - \alpha f\eta \tag{27}$$

La representación del logaritmo de la densidad de corriente frente al sobrepotencial se denomina **representación de Tafel**. La pendiente proporciona el valor de α y la ordenada en el origen permite calcular la densidad de corriente de intercambio.

La Fig. 29.9 muestra el dispositivo experimental utilizado para realizar una representación de Tafel. El electrodo de interés de denomina **electrodo de trabajo** y la corriente que pasa a su través está controlada externamente. Si su área es A y la intensidad que circula es I, la densidad de corriente en este electrodo es I/A. La diferencia de potencial a través de la interfase no se puede medir directamente, pero se puede medir el potencial del electrodo de trabajo respecto a un tercer electrodo, el **electrodo de referencia**, mediante un voltímetro de alta impedancia que asegura que no pasa intensidad por esta mitad del circuito. El electrodo de referencia está en contacto con la disolución cercana al electrodo de trabajo mediante "un capilar de Luggin", que ayuda a eliminar cualquier caída óhmica que se pueda generar accidentalmente. Cualquier variación de la corriente que pasa a través del circuito de trabajo provoca una variación del potencial del electrodo de trabajo que se puede medir con el voltímetro. El sobrepotencial se obtiene considerando la diferencia entre los potenciales medidos con y sin flujo de corriente a través del circuito de trabajo.



29.9 Dispositivo experimental para medidas electroquímicas de velocidad. La fuente externa hace circular una intensidad entre los electrodos de trabajo y se determina su efecto sobre la diferencia de potencial en cualquiera de ellos relativa al electrodo de referencia. Por el circuito del referencia no hay paso de intensidad.



29.10 La representación de Tafel se utiliza para determinar la densidad de corriente de intercambio (extrapolando a $\eta = 0$) y el coeficiente de transferencia (a partir de la pendiente). Los datos son los del Ejemplo 29.2.

Ejemplo 29.2 Interpretación de una representación de Tafel

Los siguientes datos corresponden a la intensidad anódica que circula a través de un electrodo de platino de 2.0 cm^2 de área en contacto con una disolución acuosa de Fe^{3+}, Fe^{2+} a 298 K. Calcular la densidad de corriente de intercambio y el coeficiente de transferencia para el proceso electródico.

η/mV	50	100	150	200	250
I/mA	8.8	25.0	58.0	131	298

Método El proceso anódico es la oxidación Fe^{2+} (aq) → Fe^{3+} (aq) + e$^-$. Para analizar los datos, construiremos una representación de Tafel (ln j frente a η) utilizando la forma anódica (Ec. 25). La ordenada en el origen es ln j_0 y la pendiente $(1 - \alpha)f$.

Respuesta Construir la siguiente tabla:

η/mV	50	100	150	200	250
j/(mA cm^{-2})	4.4	12.5	29.0	56.6	149
ln (j/mA cm^{-2})	1.48	2.53	3.37	4.18	5.00

Los puntos están representados en la Fig. 29.10. La zona de sobrepotenciales elevados se ajusta a una línea recta de ordenada 0.92 y pendiente 0.0163. A partir de la primera se deduce que ln (j_0/mA cm^{-2}) = 0.92, de manera que j_0 = 2.5 mA cm^{-2}. A partir de la pendiente,

$$(1 - \alpha)\frac{F}{RT} = 0.0163 \text{ mV}^{-1}$$

y por tanto $\alpha = 0.58$.

Comentario Obsérvese que la representación de Tafel no es lineal para $\eta < 100$ mV; en esta zona $\alpha f \eta = 2.3$ y no se cumple la aproximación $\alpha f \eta \gg 1$.

Autoevaluación 29.3 Repetir el análisis utilizando los siguientes datos catódicos:

η/mV	−50	−100	−150	−200	−250	−300
I/mA	−0.3	−1.5	−6.4	−27.6	−118.6	−510

[$\alpha = 0.75$, $j_0 = 0.040$ mA cm^{-2}]

La Tabla 29.1 proporciona algunos valores experimentales de los parámetros de la ecuación de Butler-Volmer. A partir de ellos podemos ver que las densidades de corriente varían en un intervalo muy amplio. Por ejemplo, el par N_2, N_3^- sobre platino tiene $j_0 = 10^{-76}$ A cm^{-2}, mientras que el par H^+, H_2 sobre platino tiene $j_0 = 8 \times 10^{-4}$ A cm^{-2}, una diferencia de 73 órdenes de magnitud. Normalmente, las densidades de corriente de intercambio son grandes cuando el proceso redox no implica rotura de enlaces (como en el par $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$) o sólo se rompen enlaces débiles (como en Cl_2, Cl^-). Los valores de j_0 suelen se pequeños cuando se transfiere más de un electrón, cuando se rompen varios enlaces o cuando éstos son fuertes, como en el par N_2, N_3^- o en las reacciones redox de compuestos orgánicos.

Tabla 29.1* Densidades de corriente de intercambio y coeficientes de transferencia a 298 K

Reacción	Electrodo	j_0/(A cm^{-2})	α
$2H^+ + 2e^-$	Pt	7.9×10^{-4}	
$\rightarrow H_2$	Ni	6.3×10^{-6}	0.58
	Pb	5.0×10^{-12}	
$Fe^{3+} + e^-$	Pt	2.5×10^{-3}	0.58
$\rightarrow Fe^{2+}$			

* Se pueden encontrar más valores en la *Sección de datos* al final del volumen.

29.3 Polarización

Los electrodos cuyos potenciales varían muy ligeramente cuando circula corriente a su través se denominan **no polarizables**, mientras que los que presentan una fuerte dependencia intensidad/potencial se denominan **polarizables**. A partir de la ecuación linealizada, Ec. 23, es fácil ver que baja polarizabilidad implica una densidad de corriente de intercambio elevada (η será pequeño aunque j sea elevada). Los electrodos de calomelanos y de H_2/Pt son altamente no polarizables, motivo por el que son tan extensamente utilizados en las medidas electroquímicas en equilibrio.

(a) Polarización de concentración

Una de las hipótesis realizadas en la deducción de la ecuación de Butler-Volmer es que la conversión de especies electroactivas es despreciable a bajas densidades de corriente, hecho que genera que la concentración sea uniforme al lado del electrodo. Esta hipótesis no es cierta a densidades de corriente elevadas porque el consumo de especie electroactiva en el electrodo genera un gradiente de concentración; la difusión de la especie desde el seno de la disolución al electrodo es lenta y puede llegar a ser la determinante de la velocidad. En este caso, se necesita un sobrepotencial elevado para mantener una intensidad determinada. Este efecto se conoce como **polarización por concentración** y su contribución al sobrepotencial total se denomina **sobrepotencial de polarización,** η^c.

Consideremos un par redox del tipo M^{z+}, M y supongamos que la polarización de concentración determina la velocidad de todos los procesos. Bajo condiciones de intensidad nula, cuando la densidad de corriente neta es cero, el potencial del electrodo está relacionado con la actividad de los iones en disolución, *a*, mediante la ecuación de Nernst (Ec. 10.45):

$$E = E^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln a \qquad (28)$$

Como se ha mencionado anteriormente, las experiencias de cinética electródica se realizan normalmente con un gran exceso de electrolito soporte que mantiene los coeficientes de actividad prácticamente constantes. Por tanto, el coeficiente de actividad constante de $a = \gamma c$ se puede incluir en E y definir el **potencial formal** del electrodo, E°, como:

$$E^{\circ} = E^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \gamma \qquad [29]$$

El potencial de electrodo es, pues

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln c \qquad (30)$$

Cuando la celda genera corriente, la concentración del ion activo en el OHP cambia a c' y el potencial del electrodo varía a

$$E' = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln c' \qquad (31)$$

Por tanto, el sobrepotencial de concentración es

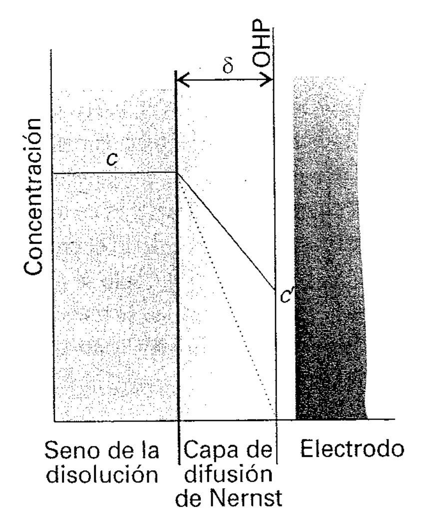
$$\eta^c = E' - E = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{c'}{c}\right) \qquad (32)$$

Supongamos que la concentración en el seno de la disolución es c hasta una distancia δ del plano externo de Helmholtz y que esta concentración disminuye linealmente hasta c' en el mismo plano. La Fig. 29.11 ilustra esta **capa de difusión de Nernst**. El grosor de la capa de Nernst (alrededor de 0.1 mm y muy dependiente de las condiciones hidrodinámicas generadas por cualquier agitación o efecto convectivo) es bastante diferente del de la doble capa eléctrica (normalmente inferior a 1 nm y no afectado por la agitación). El gradiente de concentración a través de la capa de Nernst es

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c' - c}{\delta} \qquad (33)$$

Este gradiente provoca un flujo de iones hacia el electrodo que regenera los cationes a medida que se van reduciendo. El flujo (molar), *J*, es proporcional al gradiente de concentración y, según la ley de Fick (Sección 24.3),

$$J = -D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) \qquad (34)$$



29.11 En el modelo sencillo de la capa de difusión de Nernst existe una variación lineal de la concentración entre el seno de la disolución y el plano externo de Helmholtz; el grosor de la capa depende de una forma importante de la agitación del fluido.

Por tanto, el flujo de partículas hacia el electrodo es

$$J = D\,\frac{c - c'}{\delta} \tag{35}$$

La densidad de corriente catódica en el electrodo es el producto del flujo de partículas y la carga por mol de iones zF:

$$j = zFJ = zFD\,\frac{c - c'}{\delta} \tag{36}$$

La velocidad de difusión máxima a través de la capa de Nernst tiene lugar cuando el gradiente es máximo, o sea, cuando $c' = 0$. Esta concentración se obtiene cuando un electrón del ion que difunde por la capa es arrancado por el electrodo a través de la barrera de activación. No puede haber una densidad de corriente mayor que la **densidad de corriente límite**, j_{lim}, que viene dada por:

$$j_{\text{lim}} = zFJ_{\text{lim}} = \frac{zFDc}{\delta} \tag{37}$$

Ejemplo 29.3 Estimación de la densidad de corriente límite

Estimar la densidad de corriente límite a 298 K para un electrodo en una disolución no agitada de Cu^{2+}(aq) 0.01 M sabiendo que el grosor de la capa de difusión es de 0.3 mm.

Método Para utilizar la Ec. 37, hay que estimar D a partir de la conductividad iónica $\lambda = 107$ S cm^2 mol^{-1} (Tabla 24.4) y la ecuación de Nernst-Einstein (Ec. 24.72).

Respuesta Dado que $\lambda = z^2F^2D/RT$, la Ec. 37 se puede escribir

$$j_{\text{lim}} = \frac{cRT\lambda}{zF\delta}$$

Por tanto, con $\delta = 0.3$ mm, $c = 0.10$ mol L^{-1}, $z = 2$ y $T = 298$ K, se obtiene $j_{\text{lim}} = 5$ mA cm^{-2}. Este resultado significa que la intensidad a través de un electrodo de 1 cm^2 de área no puede superar los 5 mA en esta disolución no agitada.

Autoevaluación 29.4 Evaluar la densidad de corriente límite para un electrodo de Ag (s)|Ag^+ (aq) en una disolución 0.010 M de Ag^+ (aq) a 298 K. Considerar $\delta = 0.03$ mm.

[5 mA cm^{-2}]

A partir de la Ec. 36 se deduce que la concentración c' está relacionada con la densidad de corriente en la doble capa por

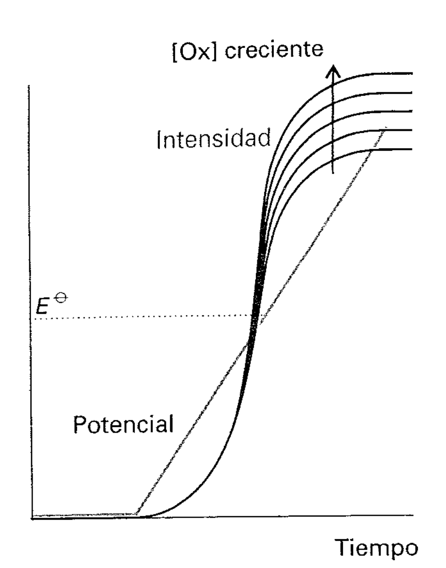
$$c' = c - \frac{j\delta}{zFD} \tag{38}$$

Por tanto, a medida que la densidad de corriente aumenta, la concentración disminuye por debajo de su valor en el seno de la disolución. Sin embargo, esta disminución de la concentración es pequeña cuando el coeficiente de difusión es grande, lo que significa que los iones son muy móviles y reponen rápidamente los iones que han reaccionado.

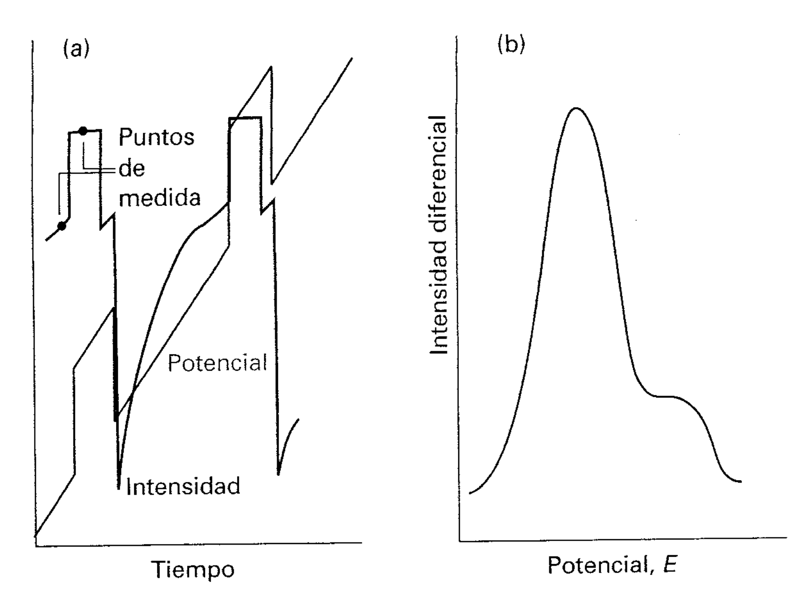
Finalmente, sustituyendo la Ec. 38 en la Ec. 32 se obtiene la siguiente expresión para el sobrepotencial en función de la densidad de corriente y viceversa:

$$\eta^{c} = \frac{RT}{zF}\ln\left(1 - \frac{j\delta}{zcFD}\right) \tag{39}$$

$$j = \frac{zcFD}{\delta}\left(1 - e^{zf\eta^{c}}\right)$$



29.12 Variación del potencial con el tiempo y curva intensidad/potencial resultante en un experimento de voltametría de barrido lineal. El valor límite de la densidad de corriente es proporcional a la concentración de especie electroactiva (por ejemplo, [Ox]) en la disolución.



29.13 Un experimento de polarografía de pulso diferencial. (a) El potencial varía linealmente a medida que una gota de mercurio va creciendo al final de un capilar sumergido en la muestra y en un instante determinado se le aplica un pulso, tal como muestra la línea verde. La intensidad obtenida en los dos puntos señalados se representa mediante la línea negra. (b) Los valores que se registran son las diferencias de intensidad obtenidas entre los dos puntos.

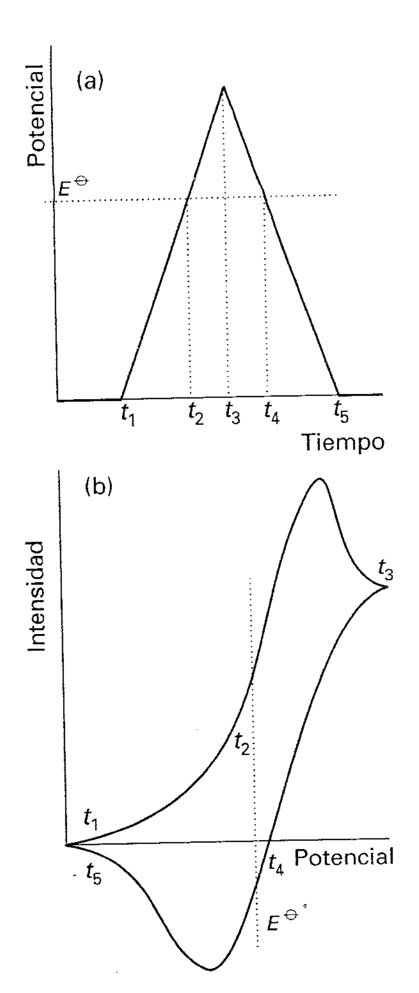
(b) Voltametría

Para realizar un estudio cinético de los procesos de electrodo se puede utilizar la **voltametría**, en la que se registra la intensidad mientras va variando el potencial del electrodo, y la **cronopotenciometría**, en la que se registra el potencial mientras se varía de intensidad. La voltametría también se puede emplear para identificar las especies presentes en la disolución y determinar su concentración.

La Fig. 29.12 muestra el tipo de respuesta que se obtiene en la **voltametría de barrido lineal.** Inicialmente, el valor absoluto del potencial es bajo y la intensidad catódica es debida a la migración de los iones en la disolución. Sin embargo, a medida que el potencial se aproxima al potencial de reducción del soluto reducible, la intensidad catódica aumenta. En el momento en que el potencial es superior al potencial de reducción, la intensidad alcanza un valor constante correspondiente a su valor límite (dado por la Ec. 37). Esta intensidad límite es proporcional a la concentración molar de la especie, de manera que se puede determinar esta concentración midiendo la altura de la onda respecto a la extrapolación de la línea base. En la **voltametría de pulso diferencial** se registra la corriente antes y después de aplicar un pulso de potencial de manera que la respuesta, una vez procesada, es la pendiente de una curva similar a la que se obtiene en la voltametría de barrido lineal (Fig. 29.13). El área bajo la curva (de hecho, la integral de la derivada mostrada en la figura) es proporcional a la concentración de la especie.

En la **voltametría cíclica** se aplica un potencial en diente de sierrra y se registra la intensidad. La Fig. 29.14 muestra un voltamograma típico. Inicialmente, la forma de la curva es la misma que en la voltametría lineal, pero a medida que el valor absoluto del potencial empieza a disminuir, se produce una variación rápida de la corriente debida a la alta concentración de especie oxidable cercana al electrodo que ha sido generada en el barrido de reducción. Cuando el valor del potencial es cercano al necesario para oxidar la especie reducida, se observa una intensidad anódica hasta que se completa la oxidación, momento en el que la intensidad vuelve a ser nula.

Cuando la reacción de reducción en el electrodo se puede invertir, como ocurre con el par $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$, el voltamograma cíclico es prácticamente simétrico respecto al potencial estándar del par (como en la Fig. 29.14b). El barrido se inicia con $[Fe(CN)_6]^{3-}$ presente en la disolución y cuando el potencial se aproxima al $E^{\ominus}$ del par, el $[Fe(CN)_6]^{3-}$ cerca-



29.14 (a) Variación del potencial con el tiempo y (b) la curva intensidad/potencial resultante en un experimento de voltametría cíclica.

no al electrodo se empieza a reducir y la intensidad empieza a circular. Si el potencial sigue variando, la intensidad empieza a disminur cuando todo el $[Fe(CN)_6]^{3-}$ cercano al electrodo se ha reducido y la intensidad ha alcanzado su valor límite. En este momento, el barrido de potencial se invierte y vuelve linealmente a su valor inicial, produciéndose la misma serie de procesos invertida con la oxidación del $[Fe(CN)_6]^{4-}$ generado durante el barrido catódico. El máximo de corriente está desplazado lateralmente respecto al $E^{\ominus}$, de manera que a partir de la posición de los dos picos se pueden identificar tanto las especies presentes como su potencial estándar de reducción, tal y como se muestra en la figura.

La forma global de la curva proporciona información acerca de la cinética del proceso de electrodo y la variación de la forma al incrementar la velocidad de barrido del potencial permite obtener información acerca de la velocidad de los procesos implicados. Por ejemplo, el pico en el barrido de vuelta puede desaparecer, hecho que indica que la oxidación (o la reducción) es irreversible. El aspecto de la curva también puede depender del tiempo del barrido ya que si el barrido es demasiado rápido, algunos procesos pueden no tener tiempo de darse. Este tipo de análisis se ilustra en el Ejemplo 29.4.

Ejemplo 29.4 Análisis de una voltametría cíclica

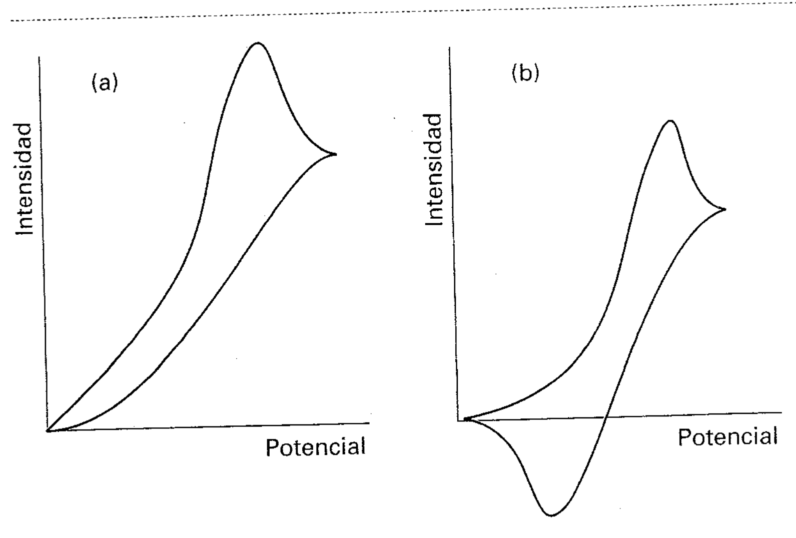
Se ha propuesto el siguiente mecanismo para la electrorreducción del *p*-bromonitrobenceno en amoniaco líquido:

$$BrC_6H_4NO_2 + e^- \longrightarrow BrC_6H_4NO_2^-$$
$$BrC_6H_4NO_2^- \longrightarrow \cdot C_6H_4NO_2 + Br^-$$
$$\cdot C_6H_4NO_2 + e^- \longrightarrow C_6H_4NO_2^-$$
$$C_6H_4NO_2^- + H^+ \longrightarrow C_6H_5NO_2$$

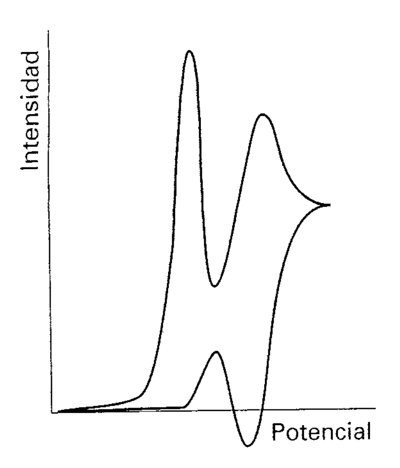
En base a este mecanismo, sugerir la forma que probablemente tendrá el voltamograma cíclico.

Método Decidir qué etapas es probable que sean reversibles en la escala de tiempo del barrido de potencial: tales procesos conducirán a voltamogramas simétricos. Los procesos irreversibles darán formas no simétricas ya que la reducción (o la oxidación) puede no tener lugar. Sin embargo, a velocidades elevadas, un intermedio puede no tener tiempo de reaccionar y se observará una forma simétrica.

Respuesta A bajas velocidades de barrido, la segunda reacción tiene tiempo de producirse observándose la curva típica de una reducción con dos electrones, pero no habrá pico de oxidación en el barrido de vuelta porque el producto $C_6H_5NO_2$ no se puede oxidar (Fig. 29.15a). A velocidades de barrido elevadas, la segunda reacción no tiene tiempo de producirse antes de que empiece la oxidación del intermedio $BrC_6H_4NO_2^-$ en el barrido de vuelta; por tanto, el voltamograma será el de una reducción reversible con un electrón (Fig. 29.15b).



29.15 (a) Cuando una etapa no reversible de un mecanismo tiene tiempo de producirse, puede no observarse el pico de oxidación o de reducción en el barrido inverso del voltamograma cíclico. (b) Sin embargo, incrementando la velocidad de barrido se puede dar la etapa inversa antes de que la etapa irreversible pueda tener lugar y se obtiene el típico voltamograma "reversible".



29.16 Voltamograma cíclico referente a la Autoevaluación 29.5.

Autoevaluación 29.5 Sugerir una interpretación del voltamograma cíclico que muestra la Fig. 29.16. La especie electroactiva es ClC_6H_4CN en disolución ácida; después de reducirse a $ClC_6H_4CN^-$, el anión radical puede formar C_6H_5CN irreversiblemente.

[$ClC_6H_4CN + e^- \rightleftarrows ClC_6H_4CN^-$,
$ClC_6H_4CN^- + H^+ + e^- \rightarrow C_6H_5CN + Cl^-$,
$C_6H_5CN + e^- \rightleftarrows C_6H_5CN^-$]

Procesos electroquímicos

Para inducir una corriente que circule en una celda electrolítica a la vez que se produce una reacción química no espontánea, la diferencia de potencial aplicada debe ser superior al potencial de intensidad nula, como mínimo, en el **sobrepotencial de la celda.** El sobrepotencial de la celda es la suma de los sobrepotenciales en los dos electrodos más la caída óhmica (IR_s, siendo R_s la resistencia interna de la celda) debida al paso de corriente por el electrolito. Cuando la densidad de corriente de intercambio en los electrodos es pequeña, el potencial adicional necesario para que la velocidad de reacción sea detectable puede ser elevado. Por motivos similares, las celdas galvánicas generan un potencial inferior al correspondiente a intensidad nula. En esta sección trataremos ambos aspectos relacionados con el sobrepotencial.

29.4 Electrólisis

La velocidad de evolución de un gas o de deposición de un metal durante una electrólisis se puede estimar a partir de la ecuación de Butler-Volmer y de las tablas de densidades de corriente de intercambio. La densidad de corriente de intercambio depende de forma acusada de la naturaleza de la superficie electródica y varía durante la electrodeposición de un metal sobre otro. Un criterio un poco burdo es que se observará una evolución o una deposición significativa si el sobrepotencial es superior a unos 0.6 V.

Ejemplo 29.5 Estimación de las velocidades relativas de electrólisis

Derivar una expresión para las velocidades relativas de electrodeposición y evolución de hidrógeno en una disolución en la que pueden darse ambos procesos.

Método La relación entre las intensidades catódicas se puede calcular utilizando la Ec. 26. Para mayor simplicidad, suponemos que los coeficientes de transferencia son iguales.

Respuesta A partir de la Ec. 26, siendo j' la densidad de corriente para la electrodeposición y j la de la evolución de hidrógeno, y j_0' y j_0 las correspondientes densidades de corriente de intercambio,

$$\frac{j'}{j} = \frac{j_0'}{j_0} e^{(\eta-\eta')\alpha f}$$

Comentario Esta ecuación muestra que la deposición del metal está favorecida por una densidad de corriente de intercambio elevada y por un sobrepotencial de evolución de hidrógeno relativamente elevado (de manera que $\eta - \eta'$ es positivo y elevado). Obsérvese que para un proceso catódico $\eta < 0$ y $-\eta' > 0$.

Autoevaluación 29.6 Deducir una expresión para esta relación cuando la evolución de hidrógeno está limitada por el transporte a través de la capa de difusión.

[$j'/j = (\delta j_0'/cFD)e^{-\alpha\eta' f}$]

Una mirada a la Tabla 29.1 nos permite ver el amplio abanico de valores posibles de la densidad de corriente de intercambio para un electrodo metal/hidrógeno. Los valores más pequeños corresponden al plomo y al mercurio. Si se tiene en cuenta que con 1 pA cm^{-2} se reemplaza una monocapa de átomos en alrededor de 5 años, para tales sistemas se necesita un sobrepotencial elevado para inducir una evolución de hidrógeno significativa. Contrariamente, el valor para el platino (1 mA cm^{-2}) corresponde al reemplazamiento de una monocapa en 0.1 s, de manera que la evolución de gas tiene lugar a un sobrepotencial muy inferior.

Las densidades de corriente de intercambio también dependen de la cara cristalina expuesta. Para la deposición de cobre sobre el mismo metal, la cara (100) tiene una j_0 = 1 mA cm^{-2}, de manera que para el mismo sobrepotencial, la cara (100) crece 2.5 veces más rápido que la cara (111), para la que j_0 = 0.4 mA cm^{-2}.

29.5 Características de las celdas de trabajo

Cabe esperar que el potencial de la celda disminuya cuando ésta genera corriente porque ya no trabaja reversiblemente y, por tanto, ya no es capaz de realizar el máximo trabajo posible.

(a) Potencial de las celdas de trabajo

Consideremos la celda $M|M^+(aq)||M'^+(aq)|M'$ e ignoremos cualquier complicación derivada de los potenciales de unión líquida. El potencial de trabajo de la celda es

$$E' = \Delta\phi_D - \Delta\phi_I \tag{40}$$

Dado que el potencial de trabajo difiere de su valor a intensidad nula en el sobrepotencial, se puede escribir

$$\Delta\phi_X = E_X + \eta_X \tag{41}$$

donde X es I o D para el electrodo de la izquierda o derecha, respectivamente. Por tanto, el potencial de trabajo de la celda es

$$E' = E + \eta_D - \eta_I \tag{42}$$

siendo E el potencial a intensidad nula. Debemos restar de esta expresión la caída óhmica IR_s, donde R_s es la resistencia interna de la celda:

$$E' = E + \eta_D - \eta_I - IR_s \tag{43}$$

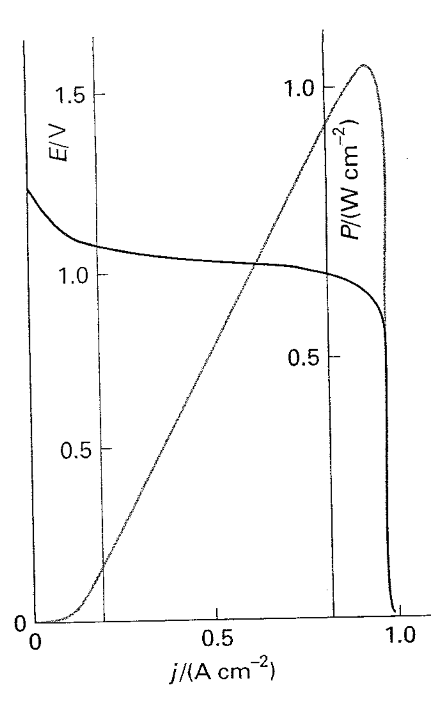
El término de caída óhmica es una contribución a la irreversibilidad de la celda –es un término de disipación térmica– de manera que el signo de IR_s es siempre tal que reduce el potencial en la dirección del cero.

Los sobrepotenciales de la Ec. 43 se pueden calcular a partir de la ecuación de Butler-Volmer cuando circula una determinada intensidad, I. Simplificaremos las ecuaciones suponiendo que las áreas de los electrodos, A, son iguales, que los coeficientes de transferencia son ambos $\frac{1}{2}$ y que podemos utilizar el límite de sobrepotenciales elevados de la ecuación de Butler-Volmer. Así, a partir de las Ecs. 26 y 43 se deduce

$$E' = E - IR_s - \frac{4RT}{F}\ln\left(\frac{I}{A\bar{j}}\right) \qquad \bar{j} = (j_{0I}j_{0D})^{1/2} \tag{44}$$

siendo j_{0I} y j_{0D} las densidades de corriente de intercambio de los dos electrodos.

El sobrepotencial de concentración también reduce el potencial de la celda. Si utilizamos el modelo de la capa de difusión de Nernst para cada electrodo, la variación total de potencial debida a la polarización por concentración viene dada por la Ec. 39, según



29.17 Variación del potencial de una celda de trabajo con la intensidad (línea verde) y la correspondiente potencia (línea gris) calculadas a partir de las Ecs. 46 y 47, respectivamente. Obsérvese la disminución brusca de la potencia justo después del máximo.

$$E' = E - \frac{RT}{zF}\ln\left\{\left(1-\frac{I}{Aj_{\text{lim, I}}}\right)\left(1-\frac{I}{Aj_{\text{lim, D}}}\right)\right\} \qquad (45)$$

Esta contribución se puede añadir a la Ec. 44 para obtener una expresión completa (pero aún muy aproximada) del potencial de la celda cuando circula una intensidad I:

$$E' = E - IR_s - \frac{2RT}{zF}\ln g(I)$$

$$g(I) = \left(\frac{I}{A\bar{j}}\right)^{2z}\left\{\left(1-\frac{I}{Aj_{\text{lim, I}}}\right)\left(1-\frac{I}{Aj_{\text{lim, D}}}\right)\right\}^{-1/2} \qquad (46)$$

Esta ecuación depende de muchos parámetros, pero su forma general es la que se ilustra en la Fig. 29.17. Obsérvese la disminución brusca del potencial de trabajo cuando la intensidad es elevada y cercana al valor límite correspondiente a uno de los electrodos.

(b) Potencia de las celdas de trabajo

Dado que la potencia, P, suministrada por una celda de trabajo es IE', a partir de la Ec. 46 se puede escribir

$$P = IE - I^2R_s - \frac{2IRT}{zF}\ln g(I) \qquad (47)$$

El primer término de esta expresión es la potencia que suministraría la celda si mantuviera su potencial a intensidad nula con paso de corriente. El segundo término es la potencia disipada en forma de calor debido a la resistencia del electrolito y el tercer término es la reducción del potencial de los electrodos como consecuencia del paso de corriente.

La línea gris de la Fig. 29.17 muestra la dependencia general de la potencia con la intensidad. La máxima potencia se alcanza justo antes de que la polarización por concentración reduzca la capacidad de funcionamiento de la celda. Este tipo de información es esencial si se quieren determinar las condiciones de trabajo óptimas de un dispositivo electroquímico y mejorar su funcionamiento.

Producción de energía y corrosión

Las pilas galvánicas termodinámicas se estudiaron en el Capitulo 10. En esta sección analizaremos algunas consideraciones cinéticas relacionadas con la producción de energía y los procesos responsables de la corrosión.

29.6 Pilas de combustible y pilas secundarias

Una pila de combustible trabaja como una pila galvánica convencional, salvo en el hecho de que los reactivos se suministran desde el exterior en lugar de formar parte de la misma. Un ejemplo fundamental e importante de pila de combustible es la pila hidrógeno/oxigeno (Fig. 29.18). Uno de los electrolitos utilizados es una disolución acuosa concentrada de hidróxido de potasio que se mantiene a 200°C y 20-40 atm; los electrodos pueden ser láminas de níquel poroso obtenidas comprimiendo polvo de níquel. La reacción catódica es la reducción

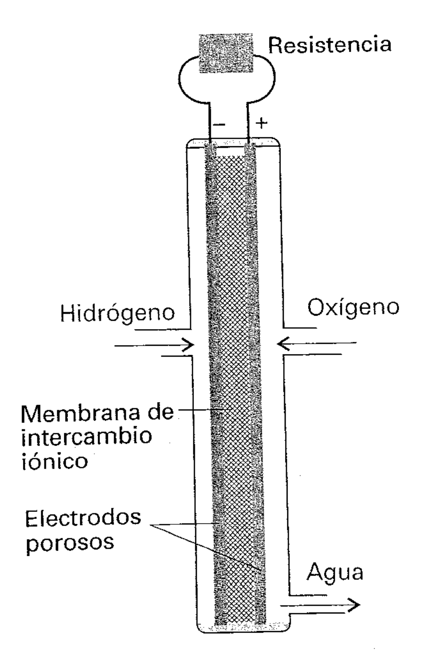
$$O_2\,(g) + 2H_2O\,(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-\,(aq) \qquad E^\ominus = +0.40\ V$$

y la anódica es la oxidación

$$H_2\,(g) + 2OH^-\,(aq) \longrightarrow 2H_2O\,(l) + 2e^-$$

Para la reducción correspondiente, $E^\ominus = -0.83$ V. Dado que la reacción global

$$2H_2\,(g) + O_2\,(g) \longrightarrow 2H_2O\,(l) \qquad E^\ominus = +1.23\ V$$



29.18 Ejemplo sencillo de una pila de combustible hidrógeno/oxígeno. En la práctica se utiliza una batería de varias pilas.

es exotérmica y espontánea, termodinámicamente es menos favorable a 200°C que a 25°C y por tanto, el potencial de la pila es inferior a la temperatura elevada. Sin embargo, el incremento de presión compensa el de temperatura y a 200°C y 40 atm $E \approx +1.2$ V.

Una de las ventajas del sistema hidrógeno/oxígeno es la elevada densidad de corriente de intercambio de la reacción del hidrógeno. Desgraciadamente, la reacción del oxígeno tiene una densidad de corriente de intercambio de sólo 0.1 nA cm^{-2}, hecho que limita la intensidad que es capaz de generar la pila. Una manera de evitar esta dificultad es utilizar una superficie catalítica (para aumentar j_0) y una gran área. Un tipo de pila que ha sido ampliamente desarrollado es la que tiene como electrolito ácido fosfórico y que opera con hidrógeno y aire a alrededor de 200°C; el hidrógeno se obtiene a partir de una reacción del gas natural. La potencia de baterías de estas pilas ha alcanzado los 10 MW. Otras pilas con un electrolito de carbonato fundido que trabajan a unos 600°C pueden utilizar directamente el gas natural. También se han utilizado electrolitos sólidos, como un polímero iónico conductor a unos 100°C, con el inconveniente de que necesitan hidrógeno muy puro para trabajar adecuadamente. Otras pilas que utilizan óxidos conductores sólidos trabajan a unos 1000°C y pueden utilizar hidrocarburos directamente como combustible.

Las pilas de almacenamiento de energía trabajan como una pila galvánica mientras están generando electricidad y como una celda electrolítica mientras están siendo cargadas con una fuente externa. La batería de plomo ácido es un dispositivo ya antiguo, pero es indispensable (de hecho, el único posible) para el arranque de los coches. Durante el proceso de carga la reacción catódica es la reducción del Pb^{2+} y su deposición como plomo sobre un electrodo de plomo. Tiene lugar la deposición en lugar de la reducción del ácido a hidrógeno porque la densidad de corriente de intercambio de esta reacción sobre plomo es muy baja. El proceso anódico durante la carga es la oxidación del Pb(II) a Pb(IV), que se deposita en forma de óxido PbO_2. Durante la descarga, las reacciones son las inversas. Dado que las densidades de corriente de intercambio son muy elevadas, se puede producir la descarga rápidamente siendo éste el motivo por el que la batería de plomo puede proporcionar intensidades elevadas cuando es necesario.

29.7 Corrosión

La posibilidad termodinámica de que se produzca un proceso de corrosión se obtiene comparando los potenciales estándar de reducción del metal, como por ejemplo

$$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s) \qquad E^\ominus = -0.44 \text{ V}$$

con los valores de algunas de las siguientes semi-reacciones:

En medio ácido:

$$\text{(a) } 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) \qquad E^\ominus = 0$$

$$\text{(b) } 4H^+(aq) + O_2(g) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l) \qquad E^\ominus = +1.23 \text{ V}$$

En medio básico:

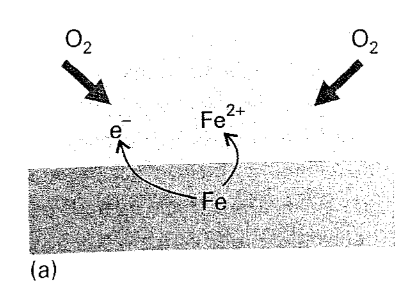
$$\text{(c) } 2H_2O(l) + O_2(g) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq) \qquad E^\ominus = +0.40 \text{ V}$$

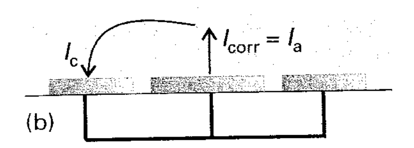
Dado que cualquiera de las tres posibilidades tiene un potencial estándar más positivo que $E^\ominus(Fe^{2+}/Fe)$, las tres pueden provocar la oxidación del hierro a hierro(II). Los potenciales que hemos analizado son los estándar y hay que considerar que el potencial depende del pH del medio. Para las dos primeras:

$$E(a) = E^\ominus(a) + \frac{RT}{F}\ln a(H^+) = -(0.059 \text{ V})\text{pH}$$

$$E(b) = E^\ominus(b) + \frac{RT}{F}\ln a(H^+) = 1.23 \text{ V} - (0.059 \text{ V})\text{pH}$$

Estas expresiones permiten analizar a qué pH el hierro tendrá tendencia a oxidarse (ver Capítulo 10). Sin embargo, una discusión termodinámica sólo indica si existe la tendencia a la





29.19 (a) Un ejemplo sencillo de un proceso de corrosión es el de una gota de agua, que es rica en oxígeno en la zona cercana al aire. La oxidación del hierro tiene lugar en la zona más alejada del oxigeno porque los electrones se transportan a través del metal. (b) Se puede modelar el proceso como una celda electroquímica cortocircuitada.

corrosión; si existe esta tendencia, es necesario examinar la cinética de los procesos implicados para saber si se producen a una velocidad significativa.

(a) La velocidad de corrosión

La Fig. 29.19a muestra un modelo de un sistema de corrosión, formado por una gota de agua ligeramente ácida (o básica) que contiene oxígeno disuelto y que está en contacto con un metal. En los bordes de la gota, donde la concentración de O_2 es más grande, el oxígeno es reducido por los electrones cedidos por el hierro que ocupa una superficie de área A. Estos electrones son reemplazados por otros producidos por la reacción $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$. Este proceso de oxidación tiene lugar en una superficie de área A' en la zona pobre en oxígeno del interior de la gota. La gota actúa como una pila galvánica cortocircuitada (Fig. 29.19b).

La velocidad de corrosión se mide mediante la intensidad de iones metálicos que abandonan la superficie en la zona anódica. Este flujo de iones genera la **intensidad de corrosión**, I_{corr}, que se puede identificar con la corriente anódica, I_a. En la *Justificación 29.2* veremos que la intensidad de corrosión está relacionada con el potencial de corrosión del par mediante

$$I_{corr} = \bar{j}_0 \bar{A} e^{fE/4} \qquad \bar{j}_0 = (j_0 j'_0)^{1/2}, \qquad \bar{A} = (AA')^{1/2} \tag{48}$$

Justificación 29.2

Dado que cualquier intensidad generada en la zona anódica debe tener la correspondiente generada en la zona catódica, la intensidad catódica, I_c, y la anódica, I_a, deben ser ambas iguales entre sí e iguales a la intensidad de corrosión. Introduciendo las densidades de corriente correspondientes a las zonas donde tienen lugar la oxidación y la reducción, j y j', respectivamente, se puede escribir

$$I_{corr} = jA = j'A' = (jj'AA')^{1/2} = \bar{j}\bar{A} \qquad \bar{j} = (jj')^{1/2}, \qquad \bar{A} = (AA')^{1/2} \tag{49}$$

Utilizaremos ahora la ecuación de Butler-Volmer para expresar las densidades de corriente en función de los sobrepotenciales. Para mayor simplicidad, supondremos que es aplicable el límite de sobrepotenciales elevados (Ec. 26), que el sobrepotencial de polarización es despreciable, que la etapa determinante es la transferencia de un único electrón y que los coeficientes de transferencia son ambos $\frac{1}{2}$. Dado que la gota es pequeña, supondremos también que la diferencia de potencial entre las zonas anódica y catódica de la disolución es despreciable. Además, dado que la disolución y el metal están cortocircuitados, el potencial del metal es el mismo en las zonas anódica y catódica y, por tanto, la diferencia de potencial entre el metal y la disolución también es la misma en ambas zonas y se simboliza mediante $\Delta\phi_{corr}$. El sobrepotencial en las dos zonas será:

$$\eta = \Delta\phi_{corr} - \Delta\phi \qquad \eta' = \Delta\phi_{corr} - \Delta\phi'$$

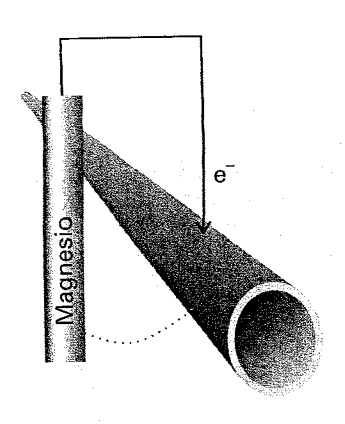
y las densidades de corriente:

$$j = j_0 e^{\eta f/2} = j_0 e^{f\Delta\phi_{corr}/2} e^{-f\Delta\phi/2}$$

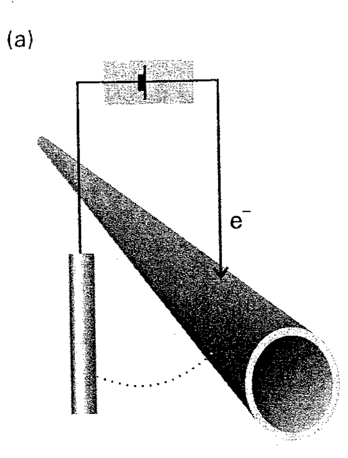
$$j' = j'_0 e^{-\eta' f/2} = j'_0 e^{-f\Delta\phi_{corr}/2} e^{f\Delta\phi'/2}$$

La sustitución de estas ecuaciones en la expresión de I_{corr} y reemplazando $\Delta\phi' - \Delta\phi$ por la diferencia entre los potenciales de electrodo E, se obtiene la Ec. 48.

La Ec. 48 permite extraer distintas conclusiones. En primer lugar, la velocidad de corrosión depende de las áreas expuestas: si A o A' son nulas, la intensidad de corrosión es cero. Esta interpretación conduce a un método trivial pero a menudo efectivo de reducir la corrosión: recubrir alguna de las superficies, por ejemplo, con pintura. Además, la pintura incrementa la resistencia efectiva de la disolución entre las zonas anódica y catódica de la superficie. En segundo lugar, para reacciones de corrosión con densidades de corriente de



(a)



(b)

29.20 (a) En la protección catódica se sacrifica un ánodo de un metal más fácilmente oxidable para mantener la integridad del objeto protegido (por ejemplo, una conducción, un puente o un barco). (b) En la protección catódica impresa se suministran electrones mediante una fuente externa de manera que el objeto no se oxida. Las líneas punteadas representan el circuito completo a través del suelo.

intercambio similares, la velocidad de corrosión es elevada cuando E es grande. Esto significa que cabe esperar una corrosión rápida cuando los pares que intervienen en las reacciones de oxidación y reducción tengan potenciales de electrodo muy diferentes.

Para ver la influencia de la densidad de corriente de intercambio sobre la velocidad de corrosión, consideremos el caso específico del hierro en contacto con agua acidificada. Termodinámicamente, se puede dar tanto la reducción del hidrógeno como la del oxígeno [las reacciones (a) y (b) del principio de la sección]. Sin embargo, la densidad de corriente de intercambio para la reacción (b) sobre hierro es sólo de unos 10^{-14} Acm^{-2}, mientras que para (a) es de 10^{-6} Acm^{-2}. Por tanto, cinéticamente predomina la reacción (a) y el hierro en disoluciones ácidas se corroe con evolución de hidrógeno.

(b) Inhibición de la corrosión

Existen diferentes técnicas para inhibir la corrosión. El recubrimiento de la superficie con una capa impermeable, tal como la pintura, puede impedir el acceso al aire húmedo, pero esta protección falla desastrosamente si se produce algún poro en la capa. En este caso, el oxígeno tiene acceso al metal expuesto y la corrosión se produce por debajo de la pintura. Otro tipo de recubrimiento es el **galvanizado**, que consiste en recubrir un objeto de hierro mediante zinc. Dado que este metal tiene un potencial estándar de –0.76 V, más negativo que el del hierro, termodinámicamente está favorecida la oxidación del cinc mientras que el hierro queda protegido (el zinc permanece porque se protege con su propia capa de óxido hidratado). Contrariamente, el recubrimiento con estaño conduce a una rápida corrosión del hierro a partir del momento en que cualquier arañazo deja expuesta su superficie, porque el estaño ($E^{\ominus}$ = –0.14 V) oxida al hierro ($E^{\ominus}$ = –0.44 V). Algunos óxidos son inertes cinéticamente en el sentido de que se adhieren a la superficie metálica y forman una capa impermeable en un amplio intervalo de pH. Esta pasivación, o protección cinética, se puede ver como una manera de disminuir las densidades de corriente de intercambio sellando la superficie. Es por este motivo que el aluminio es inerte en aire, a pesar de tener un potencial estándar tan negativo (–1.66 V).

Otro método para disminuir la corrosión consiste en cambiar el potencial eléctrico del objeto bombardeándole electrones que puedan satisfacer las demandas de la reacción de reducción del oxígeno sin suponer la oxidación del metal. En la **protección catódica**, el objeto se conecta a un metal con un potencial estándar más negativo, como el magnesio (–2.36 V). El magnesio actúa como **ánodo de sacrificio**, suministrando sus propios electrones al hierro y oxidándose a Mg^{2+} durante el proceso (Fig. 29.20a). La reposición ocasional del bloque de magnesio resulta mucho más barata que el barco, el edificio o la conducción por la que se está sacrificando. En la **protección catódica impresa** (Fig. 29.20b) una fuente externa suministra los electrones y elimina la necesidad de que el hierro transfiera los suyos.

Ideas clave

- ☐ densidad de corriente

Procesos en electrodos

29.1 La doble capa eléctrica
- ☐ doble capa eléctrica
- ☐ modelo de Helmholtz
- ☐ plano externo de Helmholtz (OHP)
- ☐ plano interno de Helmholtz (IHP)
- ☐ modelo de Gouy-Chapman
- ☐ doble capa difusa
- ☐ modelo de Stern
- ☐ potencial de Volta
- ☐ potencial externo
- ☐ potencial de Galvani
- ☐ potencial superficial
- ☐ potencial electroquímico (1)

29.2 Velocidad de transferencia de carga
- ☐ flujo generado
- ☐ velocidad de una reacción heterogénea (5)
- ☐ densidad de corriente catódica
- ☐ densidad de corriente anódica
- ☐ coeficiente de transferencia (12)
- ☐ densidad de corriente de intercambio
- ☐ sobrepotencial (18)
- ☐ ecuación de Butler-Volmer (21)
- ☐ límite de sobrepotenciales bajos (22, 23)
- ☐ límite de sobrepotenciales elevados (25, 27)
- ☐ representación de Tafel
- ☐ electrodo de trabajo
- ☐ electrodo de referencia

29.3 Polarización
- ☐ electrodo no polarizable
- ☐ electrodo polarizable
- ☐ polarización por concentración
- ☐ sobrepotencial de polarización
- ☐ potencial formal (29)
- ☐ capa de difusión de Nernst
- ☐ densidad de corriente límite (37)
- ☐ voltametría
- ☐ cronopotenciometría

- ☐ voltametría de barrido lineal
- ☐ voltametría de pulso diferencial
- ☐ voltametría cíclica
- ☐ velocidad de los procesos en voltametría

Procesos electroquímicos

- ☐ sobrepotencial de la celda

29.4 Electrólisis

- ☐ evolución de gases y deposición metálica

29.5 Características de las celdas de trabajo

- ☐ potencial de una celda de trabajo (46)
- ☐ potencia de salida (47)

Producción de energía y corrosión

29.6 Pilas de combustible y pilas secundarias

- ☐ pila de combustible hidrógeno-oxígeno
- ☐ pilas de almacenamiento

29.7 Corrosión

- ☐ tendencia termodinámica
- ☐ intensidad de corrosión
- ☐ galvanizado
- ☐ protección catódica
- ☐ ánodo de sacrificio
- ☐ protección catódica impresa

Lecturas adicionales

Artículos de interés general

R.M. Wightman y D.O. Wipf, High-speed cyclic voltammetry. *Acc. Chem. Res.* **23**, 64 (1990).

A.T. Hubbard, Electrochemistry at well-characterized surfaces. *Chem. Rev.* **88**, 633 (1988).

R. Parsons, Electrical double layer: recent experimental and theoretical developments. *Chem. Rev.* **90**, 813 (1990).

R. Adžić y E.B. Yeager, Electrochemistry. En *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **5**, 223. VCH, New York, (1993).

Textos y fuentes de datos e información

J. Koryta, *Ions*, electrodes, *and membranes*. Wiley, New York (1991).

R.G. Compton (ed.), *Comprehensive chemical kinetics*. Elsevier, Amsterdam (1987-92).

J.O'M. Bockris, B.E. Conway y R.E. White (ed.), *Modern aspects of electrochemistry*, vol. 22. Plenum, New York (1992).

C.D.S. Tuck, *Modern battery construction*. Ellis Horwood, New York (1991).

D. Linden (ed.) *Handbook of batteries and cells*. McGraw-Hill, New York (1984).

D.R. Crow, *Principles and applications of electrochemistry*. Chapman & Hall, London (1988).

A.J. Bard y L.R. Faulkner, *Electrochemical techniques: fundamentals and applications*. Wiley-Interscience, New York (1979).

J.O'M. Bockris y S.U.M. Khan, *Surface electrochemistry: a molecular level approach*. Plenum, New York (1993).

M.G. Fontanna y R.W. Staehle (ed.), *Advances in corrosion science and technology*. Plenum, New York (1980).

Ejercicios

29.1 (a) El modelo de Helmholtz para la doble capa eléctrica es equivalente a un condensador plano. Así, la diferencia de potencial a través de la doble capa viene dada por $\Delta\phi = \sigma d/\varepsilon$, donde d es la distancia de separación de las placas y σ la densidad de carga superficial. Suponiendo que este modelo es aceptable para disoluciones salinas concentradas, calcular la magnitud del campo eléctrico en la superficie de sílice en NaCl (aq) 5.0 M si la densidad superficial de carga es de 0.10 C m^{-2}.

29.1 (b) Rehacer el ejercicio anterior. Calcular la magnitud del campo eléctrico en la superficie de sílice en NaCl (aq) 4.5 M si la densidad superficial de carga es de 0.12 C m^{-2}.

29.2 (a) El coeficiente de transferencia de cierto electrodo en contacto con una disolución acuosa de M^{3+} y M^{4+} a 25°C es 0.39. Cuando el sobrepotencial es de 125 mV, la densidad de corriente es de 55.0 mA cm^{-2}. ¿Qué sobrepotencial será necesario para que la densidad de corriente sea de 75 mA cm^{-2}?

29.2 (b) El coeficiente de transferencia de cierto electrodo en contacto con una disolución acuosa de M^{2+} y M^{3+} a 25°C es 0.42. Cuando el sobrepotencial es de 105 mV, la densidad de corriente es de 17.0 mA cm^{-2}. ¿Qué sobrepotencial será necesario para que la densidad de corriente sea de 72 mA cm^{-2}?

29.3 (a) Determinar la densidad de corriente de intercambio a partir de la información del Ejercicio 29.2a.

29.3 (b) Determinar la densidad de corriente de intercambio a partir de la información del Ejercicio 29.2b.

29.4 (a) En primera aproximación, en una electrólisis sólo se produce una evolución gaseosa o una deposición metálica significativas si el sobrepotencial excede 0.6 V. Para ilustrar este criterio, determinar el efecto que tiene un incremento del sobrepotencial desde 0.40 V a 0.60 V sobre la densidad de corriente de la electrólisis del NaOH(aq) 1.0 M, que es de 1.0 mA cm^{-2} a 0.4 V y a 25°C. Considerar $\alpha = 0.5$.

29.4 (b) Determinar el efecto que tiene un incremento del sobrepotencial desde 0.50 V a 0.60 V sobre la densidad de corriente de la electrólisis del NaOH(aq) 1.0 M, que es de 1.22 mA cm^{-2} a 0.50 V sobre un determinado electrodo y a 25°C. Considerar $\alpha = 0.50$.

29.5 (a) Utilizar los datos de la Tabla 29.1 para la densidad de corriente de intercambio y el coeficiente de transferencia de la reacción $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ sobre níquel a 25°C para determinar qué densidad de corriente sería necesaria para obtener un sobrepotencial de 0.20 V calculado según (a) la ecuación de Butler-Volmer y (b) la ecuación de Tafel. ¿La validez de la aproximación de Tafel está afectada por sobrepotenciales muy elevados (de 0.4 V o mayores)?

29.5 (b) Utilizar los datos de la Tabla 29.1 para la densidad de corriente de intercambio y el coeficiente de transferencia de la reacción $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ sobre platino a 25°C para determinar qué densidad de corriente sería necesaria para obtener un sobrepotencial de 0.30 V calculado según (a) la ecuación de Butler-Volmer y (b) la ecuación de Tafel. ¿La validez de la aproximación de Tafel está afectada por sobrepotenciales muy elevados (de 0.4 V o mayores)?

29.6 (a) Estimar la densidad de corriente límite en un electrodo en el que la concentración de iones Ag^+ es de 2.5 mmol L^{-1} a 25°C. El grosor de la capa de difusión de Nernst es de 0.40 mm y la conductividad iónica de la Ag^+ a dilución infinita y a 25°C es de 6.19 mS m^2 mol^{-1}.

29.6 (b) Estimar la densidad de corriente límite en un electrodo en el que la concentración de iones Mg^{2+} es de 1.5 mmol L^{-1} a 25°C. El grosor de la capa de difusión de Nernst es de 0.32 mm y la conductividad iónica del Mg^{2+} a dilución infinita y a 25°C es de 10.60 mS m^2 mol^{-1}.

29.7 (a) Se electroliza una disolución 0.10 M de $CdSO_4$ (aq) entre un cátodo de cadmio y un ánodo de platino a una densidad de corriente de 1.00 mA cm^{-2}. El sobrepotencial de hidrógeno es de 0.60 V. ¿Cuál será la concentración de Cd^{2+} en el cátodo justo cuando empieza la evolución de H_2? Considerar todos los coeficientes de actividad iguales a la unidad.

29.7 (b) Se electroliza una disolución 0.10 M de $FeSO_4$ (aq) entre un cátodo de magnesio y un ánodo de platino a una densidad de corriente de 1.50 mA cm^{-2}. El sobrepotencial de hidrógeno es de 0.60 V. ¿Cuál será la concentración de Fe^{2+} en el cátodo justo cuando empieza la evolución de H_2? Considerar todos los coeficientes de actividad iguales a la unidad.

29.8 (a) La densidad de corriente de intercambio típica para la descarga de H^+ sobre platino a 25°C es 0.79 mA cm^{-2}. ¿Cuál es la densidad de corriente sobre el electrodo cuando el sobrepotencial es (a) 10 mV, (b) 100 mV, (c) −0.50 V? Considerar $\alpha = 0.5$.

29.8 (b) La densidad de corriente de intercambio típica para el electrodo Pt|Fe^{3+}, Fe^{2+} es 2.5 mA cm^{-2}. El potencial estándar del electrodo es de +0.77 V. Calcular la intensidad a través de un electrodo de área 1.0 cm^2 en función del potencial del electrodo. Considerar actividad unidad para ambos iones.

29.9 (a) Suponer que el potencial del electrodo se fija a 1.00 V. La densidad de corriente de intercambio es 6.0×10^{-4} A cm^{-2} y $\alpha = 0.50$. Calcular la densidad de corriente para una relación de actividades $a(Fe^{3+})/a(Fe^{2+})$ comprendida en el intervalo entre 0.1 y 10.0 a 25°C.

29.9 (b) Suponer que el potencial del electrodo se fija a 0.50 V. Calcular la densidad de corriente para una relación de actividades $a(Cr^{3+})/a(Cr^{2+})$ comprendida en el intervalo entre 0.1 y 10.0 a 25°C.

29.10 (a) ¿Qué sobrepotencial es necesario para mantener una densidad de corriente de 20 mA cm^{-2} en un electrodo Pt|Fe^{3+}, Fe^{2+} en el que ambos iones están a una actividad de $a = 0.10$?

29.10 (b) ¿Qué sobrepotencial es necesario para mantener una densidad de corriente de 15 mA cm^{-2} en un electrodo Pt|Ce^{4+}, Ce^{3+} en el que ambos iones están a una actividad de $a = 0.010$? Considerar $j_0 = 6.0 \times 10^{-4}$ A cm^{-2} y $\alpha = 0.50$.

29.11 (a) ¿Cuántos electrones o protones se transportan a través de la doble capa por segundo cuando los electrodos Pt, H_2|H^+, Pt|Fe^{3+}, Fe^{2+} y Pb, H_2|H^+ están en equilibrio a 25°C? Considerar que en cada caso el área es de 1.0 cm^2. Estimar el número de veces por segundo en que un átomo de la superficie interviene en una transferencia electrónica, suponiendo que un átomo del electrodo ocupa un área de unos $(280\ pm)^2$.

29.11 (b) ¿Cuántos electrones o protones se transportan a través de la doble capa por segundo cuando los electrodos Cu, H_2|H^+ y Pt|Ce^{4+}, Ce^{3+} están en equilibrio a 25°C? Considerar que en cada caso el área es de 1.0 cm^2. Estimar el número de veces por segundo en que un átomo de la superficie interviene en una transferencia electrónica, suponiendo que un átomo del electrodo ocupa un área de unos $(260\ pm)^2$.

29.12 (a) ¿Cuál es la resistencia efectiva a 25°C de una interfase electródica cuando el sobrepotencial es pequeño? Evaluarla para 1.0 cm^2 de los electrodos (a) Pt, H_2|H^+, (b) Hg, H_2|H^+.

29.12 (b) Evaluar la resistencia efectiva a 25°C de una interfase electródica de 1.0 cm^2 de los electrodos (a) Pb, H_2|H^+, (b) Pt|Fe^{3+}, Fe^{2+}.

29.13 (a) Establecer qué sucede cuando un electrodo de platino en una disolución acuosa que contiene Cu^{2+} y Zn^{2+}, ambos a actividad unidad, se convierte en el cátodo de una celda electrolítica.

29.13 (b) Establecer qué sucede cuando un electrodo de platino en una disolución acuosa que contiene Fe^{2+} y Ni^{2+}, ambos a actividad unidad, se convierte en el cátodo de una celda electrolítica.

29.14 (a) ¿Cuáles son las condiciones que permiten que un metal se deposite a partir de una disolución acuosa ácida antes de que la evolución de hidrógeno sea significativa? ¿Por qué se puede depositar la plata a partir del nitrato de plata acuoso?

29.14 (b) El sobrepotencial para la evolución de hidrógeno sobre cadmio es de 1 V a densidades de corriente de 1 mA cm^{-2}. ¿Por qué se puede depositar cadmio a partir de sulfato de cadmio acuoso?

29.15 (a) La densidad de corriente de intercambio para la descarga del H^+ sobre zinc es de 50 pA cm^{-2}. ¿Se puede depositar el zinc a partir de una disolución acuosa de una sal de zinc a actividad unidad?

29.15 (b) El potencial estándar del electrodo Zn^{2+}|Zn es −0.76 V a 25°C. La densidad de corriente de intercambio para la descarga del H^+ sobre platino es 0.79 mA cm^{-2}. ¿Se puede depositar el zinc sobre platino a esta temperatura? (Considerar actividades unidad.)

29.16 (a) ¿Se puede depositar el magnesio sobre un electrodo de zinc a partir de una disolución acuosa ácida a actividad unidad y a una temperatura de 25°C?

29.16 (b) ¿Se puede depositar el hierro sobre un electrodo de cobre a partir de una disolución acuosa ácida a actividad unidad y a una temperatura de 25°C?

29.17 (a) Calcular la diferencia de potencial máxima (a intensidad cero) de una pila de níquel-cadmio y la potencia de salida máxima cuando circulan 100 mA a 25°C.

29.17 (b) Calcular la diferencia de potencial máxima (a intensidad cero) de una pila de plomo ácido y la potencia de salida máxima cuando circulan 100 mA a 25°C.

29.18 (a) Calcular el límite termodinámico hacia el potencial a intensidad nula de una pila de combustible que opera con (a) hidrógeno y oxígeno, (b) metano y aire. Utilizar la información de la energía de Gibbs de la *Sección de datos* y considerar que todas las especies están en sus estados estándar a 25°C.

29.18 (b) Calcular el límite termodinámico hacia el potencial a intensidad nula de una pila de combustible que opera con propano y aire. Utilizar la información de la energía de Gibbs de la *Sección de datos* y considerar que todas las especies están en sus estados estándar a una temperatura de 25°C.

29.19 (a) ¿Qué metales tienen tendencia termodinámica a corroerse en aire húmedo a pH = 7: Fe, Cu, Pb, Al, Ag, Cr, Co? Tomar como criterio de corrosión una concentración iónica del metal mínima de 10^{-6} mol L^{-1}.

29.19 (b) ¿Cuáles de los siguientes metales tienen tendencia termodinámica a corroerse en aire húmedo a pH = 7: Ni, Cd, Mg, Ti, Mn? Considerar como criterio de corrosión una concentración iónica del metal mínima de 10^{-6} mol L^{-1}.

29.20 (a) La densidad de corriente de corrosión, j_{corr}, de un ánodo de hierro es 1.0 A m^{-2}. ¿Cuál es la velocidad de corrosión en milímetros por año? Considerar una corrosión uniforme.

29.20 (b) La densidad de corriente de corrosión, j_{corr}, de un ánodo de zinc es 2.0 A m^{-2}. ¿Cuál es la velocidad de corrosión en milímetros por año? Considerar una corrosión uniforme.

Problemas

Problemas numéricos

29.1 En un experimento con el electrodo $Pt|H_2|H^+$ en H_2SO_4 diluido se obtuvieron las siguientes densidades de corriente a 25°C. Determinar α y j_0 para este electrodo.

η/mV	50	100	150	200	250
j/(mA cm^{-2})	2.66	8.91	29.9	100	335

¿Cómo variaría la densidad de corriente en este electrodo con el sobrepotencial para el mismo conjunto de datos pero de signo opuesto?

29.2 Los potenciales estándar del plomo y del estaño son −126 mV y −136 mV, respectivamente, a 25°C y los sobrepotenciales para su deposición son prácticamente nulos. ¿Cómo deberían ser sus actividades relativas para asegurar su deposición simultánea a partir de una mezcla?

29.3 La densidad de corriente límite para la reacción $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$ sobre un electrodo de platino es de 28.9 μA cm^{-2} cuando la concentración de KI es 6.6×10^{-4} mol L^{-1} y la temperatura 25°C. El coeficiente de difusión del I_3^- es 1.14×10^{-9} m^2 s^{-1}. ¿Cuál es el grosor que tiene la capa de difusión?

29.4 El rendimiento teórico máximo de una pila de combustible se puede definir según $\varepsilon = |\Delta_r G/\Delta_r H| = |\nu FE/\Delta_r H|$. Sin embargo, tal como indica la Ec. 46, el potencial de la pila es inferior al de intensidad nula. En una pila de combustible de hidrógeno/oxígeno con electrodos de platino y trabajando a 373 K, las densidades de corriente de intercambio son j_a = 100 mA m^{-2} y j_c = 3.00 mA m^{-2}. Calcular el rendimiento de la pila cuando trabaja a 300 mA m^{-2} con una resistencia interna de 0.500 Ω m^{-2}. Suponer $\alpha \approx 0.5$ y $j/j_{lim} \approx 0.5$ para ambos electrodos y que $E = E^{\ominus}$. Comparar el valor obtenido con el rendimiento teórico máximo de la pila y con el rendimiento teórico máximo de una máquina térmica que trabaja entre 373 K y 673 K.

29.5 Estimar la potencia y el potencial de una pila mientras está trabajando es muy difícil, aunque la Ec. 47 resume, de una forma aproximada, algunos de los parámetros implicados. Como primera etapa en la manipulación de esta expresión, identificar todas las magnitudes que dependen de la concentración iónica y expresar E en función de las concentraciones y conductividades de los iones presentes en la pila. Estimar los parámetros para $Zn|ZnSO_4(aq)||CuSO_4(aq)|Cu$ considerando que los electrodos tienen un área de 5 cm^2 y están separados 5 cm. Ignorar tanto el potencial como la resistencia de unión líquida. Considerar las concentraciones iguales a 1 mol L^{-1}, la temperatura de 25°C y los coeficientes de actividad iguales a la unidad. Representar en el mismo gráfico E y la potencia en función de la intensidad. ¿A qué corriente le corresponde la máxima potencia?

29.6 Considerar una pila en la que la intensidad está controlada por activación. Demostrar que la intensidad a la que corresponde la potencia máxima se puede obtener a partir de la representación de $\log(I/I_0)$ y $c_1 - c_2 I$ frente a I (donde $I_0 = A^2 j_0 j_0'$ y c_1 y c_2 son constantes) y buscando el punto de intersección de las curvas. Realizar este análisis para la pila del Problema 29.5 ignorando todos los sobrepotenciales de concentración.

29.7 Estimar la intensidad de corrosión para un trozo de zinc de 0.25 cm^2 de área en contacto con un trozo similar de hierro en un entorno acuoso a 25°C. Considerar que todas las densidades de corriente de intercambio son iguales a 1 μA cm^{-2} y que la concentración iónica local es de 1 μmol L^{-1}.

29.8 El potencial de corrosión del hierro sumergido en una disolución ácida desoxigenada de pH = 3 a 25°C es −0.720 V respecto al electrodo estándar de calomelanos, cuyo potencial es 0.2802 V. Una representación de Tafel de la densidad de corriente catódica frente al sobrepotencial proporciona una pendiente de 18 V^{-1} y una densidad de corriente de intercambio para el hidrógeno de j_0 = 0.10 μA cm^{-2}. Calcular la velocidad de corrosión en miligramos de hierro por centímetro cuadrado y por día (mg cm^{-2} d^{-1}).

Problemas teóricos

29.9 Si $\alpha = \frac{1}{2}$, una interfase electródica es incapaz de rectificar la corriente alterna porque la curva de densidad de corriente es simétrica respecto a $\eta = 0$. Cuando $\alpha \neq \frac{1}{2}$, la magnitud de la densidad de corriente depende del signo del sobrepotencial y se puede obtener cierto grado de "rectificación faradaica". Suponer que el sobrepotencial varía según $\eta = \eta_0 \cos \omega t$. Derivar una expresión para el flujo medio de intensidad (promediado sobre un ciclo) para un valor cualquiera de α y confirmar que la intensidad media es nula cuando $\alpha = \frac{1}{2}$. En cada caso trabajar en el límite de η_0 bajo pero hasta segundo orden en $\eta_0 F/RT$. Calcular la intensidad media directa a 25°C para un electrodo de hidrógeno-platino de 1.0 cm^2 con $\alpha = 0.38$ cuando el sobrepotencial varía entre $\pm$10 mV a 50 Hz.

29.10 Supongamos ahora que el potencial, aunque está oscilando, siempre se halla en la zona de sobrepotenciales elevados. ¿Qué forma tendrá la densidad de corriente a través de la interfase si varía lineal y periódicamente (como un diente de sierra) entre η_- y η_+ alrededor de η_0? Suponer $\alpha = \frac{1}{2}$.

29.11 Derivar una expresión para la densidad de corriente de un electrodo para el que el proceso está controlado por difusión y para el que η^c es conocido. Establecer la forma de la representación de j/j_L en función de η^c. ¿Qué cambio se producirán si hay implicadas intensidades aniónicas?

Problemas adicionales propuestos por Carmen Giunta y Charles Trapp

29.12 J. Konya ha estudiado la velocidad de deposición de hierro, v, sobre la superficie de un electrodo del mismo metal a partir de una disolución acuosa de Fe^{2+} en función del potencial, E, respecto al electrodo estándar de hidrógeno [*J. Electroanal. Chem.* **84**, 83 (1977)]. Los siguientes valores se han obtenido con un electrodo de 9.1 cm^2 de superficie en contacto con una disolución 1.70 μmol L^{-1} de Fe^{2+}. (a) Calcular el potencial de intensidad nula del electrodo Fe^{2+}/Fe y el sobrepotencial para cada valor del potencial del electrodo, suponiendo los coeficientes de actividad iguales a la unidad. (b) Calcular la densidad de corriente catódica, j_c, a partir de la velocidad de deposición del Fe^{2+} para cada valor de E. (c) Analizar hasta qué punto los datos se ajustan a la ecuación de Tafel y calcular la densidad de corriente de intercambio.

v/(pmol s^{-1})	1.47	2.18	3.11	7.26
$-E$/mV	702	727	752	812

29.13 El grosor de la doble capa difusa según el modelo de Gouy-Chapman viene dado por la Ec. 23.43. Utilizar esta ecuación para calcular y representar el grosor en función de la concentración y tipo de electrolito a 25°C. Por ejemplo, escoger disoluciones acuosas de NaCl y Na_2SO_4 de concentraciones comprendidas entre 0.1 y 100 mmol L^{-1}.

29.14 V.V. Losev y A.P. Pchel'nikov [*Soviet Electrochem.* **6**, 34 (1970)] han obtenido los siguientes valores de intensidad-potencial, relativos al electrodo estándar de hidrógeno, para un ánodo de indio a 293 K:

$-E$/V	0.388	0.365	0.350	0.335
j/(A m^{-2})	0	0.590	1.438	3.507

Utilizar estos datos para calcular el coeficiente de transferencia y la densidad de corriente de intercambio. ¿Cuánto vale la densidad de corriente catódica cuando el potencial es de 0.365 V?

29.15 Las reacciones redox de las quinonas han sido muy estudiadas y continúan aún siendo motivo de interés para los electroquímicos. Un estudio relativamente reciente es el de E. Kariv, J. Hermolin y E. Gileadi [*Electrochim. Acta* **16**, 1437 (1971)] sobre la metona (1,1-dimetil-3,5-ciclohexanodiona). Los datos intensidad-potencial para la reducción de este compuesto (M) en butanol anhidro y sobre un electrodo de mercurio son:

$-E$/V	1.50	1.58	1.63	1.72	1.87	1.98	$\geq$ 2.10
j/(A m^{-2})	10	30	50	100	200	250	290

(a) ¿Se ajustan estos dato a la representación de Tafel? (b) Los autores sugieren que el producto de reducción es el dímero HMMH que se forma según el mecanismo:

$$\begin{aligned} \mathrm{M(sol)} &\rightleftharpoons \mathrm{M(ads)} \\ \mathrm{M(ads)} + \mathrm{H}^+ + \mathrm{e}^- &\rightleftharpoons \mathrm{MH(ads)} \\ \mathrm{2MH(ads)} &\rightleftharpoons \mathrm{HMMH} \end{aligned}$$

Los afijos sol y ads están referidos a especies en disolución y sobre la superficie del electrodo, respectivamente. ¿Ayuda este mecanismo a explicar los datos intensidad-potencial?

29.16 El trabajo de referencia sobre el sobrepotencial de hidrógeno es el de H. Bowden y T. Rideal [*Proc. Roy. Soc.* **A120**, 59 (1928)] en el que midieron el sobrepotencial de evolución de H_2 sobre mercurio en una disolución acuosa diluida de H_2SO_4 a 25°C. Determinar la densidad de corriente de intercambio y el coeficiente de transferencia, α, a partir de sus datos:

j/(mA m^{-2})	2.9	6.3	28	100	250	630	1650	3300
η/V	0.60	0.65	0.73	0.79	0.84	0.89	0.93	0.96

Justificar cualquier desviación de los resultados respecto a los que cabría esperar según la ecuación de Tafel.

Microproyectos Parte 3:

Preparados por M. Cady y C.A. Trapp

3.1 Estudios de difusión

(a) Demostrar que, para las condiciones iniciales y de contorno $c(x, t) = c(x, 0) = c_o$, $(0 < x \leq \infty)$ y $c(0, t) = c_s$, $(0 \leq t \leq \infty)$ siendo c_o y c_s constantes, la concentración de una especie $c(x, t)$ viene dada por:

$$c(x, t) = c_o + (c_s - c_o)\{1 - \mathrm{erf}(\xi)\} \qquad \xi(x, t) = \frac{x}{(4Dt)^{1/2}}$$

donde $\mathrm{erf}(\xi)$ es la función error (Ec. 12.46) y la concentración $c(x, t)$ evoluciona desde el plano yz, donde es constante, tal como puede darse si una fase condensada adsorbe especies de una fase gaseosa. Representar los perfiles de concentración a diferentes tiempos (que deberán fijarse previamente) para la difusión del oxígeno en agua a 298 K ($D = 2.10 \times 10^{-9}$ m^2 s^{-1}) en una escala espacial comparable al paso del oxígeno de los pulmones a través de los alveolos a la sangre. Considerar $c_o = 0$ y c_s igual a la solubilidad del oxígeno en agua.

(b) Representar los perfiles de concentración vertical (x) de hierro, $c(x, t)$, después de 5, 10, 15 y 20 h de llenar un contenedor muy ancho de hierro con aluminio a 1273 K, siendo $D = 2.000 \times 10^{-8}$ m^2 s^{-1}. Considerar que el hierro se disuelve a una velocidad estacionaria de manera que el flujo másico de hierro, $J(x, t)$ con $x \geq 0$, es constante en la interfase hierro-aluminio, con $J(0, t) = J_0$. En este caso, la solución de la ecuación de difusión es:

$$\frac{c(x, t)}{J_0} = \left(\frac{t}{\pi D}\right)^{1/2} e^{-x^2/4\pi t} - \frac{x}{2D}\,\mathrm{erfc}(\xi)$$

siendo $\mathrm{erfc}(\xi)$ la función error complementaria, $\mathrm{erfc}(\xi) = 1 - \mathrm{erf}(\xi)$. Determinar J_0 cuando $c(3\text{ cm}, 24\text{ h}) = 1.2$ mmol L^{-1}.

(c) ¿Es posible que la difusión sea el mecanismo a través del que un líquido volátil, como un perfume, se distribuya por el aire de una habitación? Hacer una lista de diferentes situaciones en las que la difusión es importante.

3.2 Conductividades de disoluciones de electrolitos débiles (1, 1)

Una disolución de un electrolito débil (1, 1) contiene iones en equilibrio con pares iónicos neutros ($AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$). A elevadas concentraciones o en medios con una permitividad relativa baja, los pares iónicos se pueden asociar con otro ion para formar los tripletes iónicos ABA^+ y BAB^-.

(a) Demostrar que, suponiendo que sólo están presentes los iones y los pares iónicos, las conductividades iónicas están relacionadas con el grado de disociación mediante las ecuaciones

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_\alpha} + \frac{(1-\alpha)\Lambda_m}{(\alpha\Lambda_\alpha)^2} \qquad \Lambda_\alpha = \lambda_+ + \lambda_- = \Lambda_m^\circ - \mathcal{K}(\alpha c)^{1/2}$$

siendo Λ_m° la conductividad molar a dilución infinita y $\mathcal{K}$ la constante de la ley de Kohlrausch (Ec. 24.31).

(b) La siguiente tabla contiene conductividades molares a 298 K de disoluciones acuosas de ácido yódico [R.M. Fuoss y C.A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 476 (1933)].

c/(mmol L^{-1})	0.068 517	0.096 291	0.144 572	0.168 284	0.233 308
Λ_m/(S cm^2 mol^{-1})	389.02	389.02	388.31	388.62	388.31
c/(mmol L^{-1})	0.286 320	0.399 158	0.465 172	0.648 686	0.710 642
Λ_m/(S cm^2 mol^{-1})	388.04	387.46	387.00	386.12	385.76
c/(mmol L^{-1})	0.986 010	1.023 35	1.436 15	1.494 29	1.528 09
Λ_m/(S cm^2 mol^{-1})	384.54	384.31	382.20	382.36	382.26
c/(mmol L^{-1})	1.730 67	2.013 23	2.111 08	3.007 36	3.040 44
Λ_m/(S cm^2 mol^{-1})	380.92	380.09	380.06	376.58	376.77
c/(mmol L^{-1})	5.384 53	5.479 88			
Λ_m/(S cm^2 mol^{-1})	370.33	370.13			

Desarrollar un método de extrapolación para determinar Λ_m°. Determinar el grado de ionización y el coeficiente de actividad iónico medio a cada concentración. Calcular la constante de acidez. Al calcular el coeficiente de actividad, suponer aplicable de ley de Debye-Hückel en la forma

$$-\log \gamma_\pm = \frac{A_\gamma(\alpha c)^{1/2}}{1 + B_\gamma(\alpha c)^{1/2}}$$

con $A_\gamma = 0.5044$ (mol L^{-1})$^{-1/2}$ y $B_\gamma = 0.0153$ (mol L^{-1})$^{-1/2}$. Suponer $\gamma_{AB} = 1$.

(c) El modelo simple de (a) es la base para la descripción de las conductividades molares de (b). Sin embargo, este modelo no siempre es aplicable. Como ejemplo de fallo de este modelo iónico simple, considerar las siguientes conductividades molares de disoluciones de tetrafluoroborato de tetrabutilamonio al 15 % molar de fenantreno en anisol, un disolvente con una permitividad eléctrica baja [A.P. Abott y D.J. Schiffrin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 1453 (1990)].

$c^{1/2}$/(mol L^{-1})$^{1/2}$	0.0115	0.0220	0.0278	0.0470	0.0992
Λ_m/S cm^{2}mol^{-1})	0.0433	0.0341	0.0333	0.0389	0.0705
$c^{1/2}$/(mol L^{-1})$^{1/2}$	0.186	0.476	0.844	1.006	1.178
Λ_m/S cm^{2}mol^{-1})	0.173	0.964	1.51	1.42	1.20

Representar Λ_m frente a $c^{1/2}$. ¿En qué intervalo de concentraciones el modelo simple describe las conductividades adecuadamente? ¿A qué concentración aproximada la concentración de tripletes iónicos es importante y cómo afecta a la conductividad? ¿Qué sucede a concentraciones elevadas? ¿Por qué?

3.3 Oxidación destructiva de arenos

La oxidación destructiva de alquilarenos mediante permanganato acuoso puede tener lugar por ataque al grupo alquilo o por ataque al

Cambio

anillo aromático. Se cree que en disoluciones de ácido perclórico a pH ≥ 3 predomina el ataque del ion permanganato al grupo alquilo, mientras que a pH ≤ 0.3 predomina el ataque al anillo. En este problema se presentan y analizan datos relacionados con la oxidación del anillo. Un mecanismo propuesto para la destrucción del anillo supone la formación sucesiva de un complejo de transferencia de carga (CCT) y de un complejo σ como se muestra a continuación.

+ $HMnO_4$ ⇌ { ⇨ $O=MnO_3H$ } CCT

H
$OMnO_2(OH)^-$ ⟶ Destrucción del anillo

Complejo σ

Este mecanismo sugiere que las energías de activación de la reacción para una serie homóloga de alquilarenos pueden ser multilineales (esto es, $f(x, y) = c_1x + c_2y + c_3$) respecto a las constantes de basicidad (K_b) y energías de ionización (I).

(a) Demostrar que, si la hipótesis multilineal es correcta, la constante de velocidad k viene dada por

$$\Delta pk(T) = \frac{aT_0\Delta pK_b^\circ(cT-1)}{T(cT_0-1)} - \frac{b\Delta I}{RT\ln 10}$$

siendo $\Delta pk = pk - pk_{ref}$, $\Delta pK_b = pK_b - pK_{b,ref}$ y $\Delta I = I - I_{ref}$; los valores con "ref" son los de un determinado compuesto de referencia en la serie y K_b° es la constante de basicidad a T_0. Los parámetros a, b y c son independientes de la temperatura y se pueden considerar como los parámetros de regresión determinados ajustando la ecuación a los valores de las constantes de velocidad experimentales. Considerar que $\Delta(\Delta S_b) = c\Delta(\Delta H_b)$, donde c es independiente de la temperatura y $\Delta(\Delta)X = \Delta X - \Delta X_{ref}$. Justificar cualquier otra aproximación realizada.

(b) Para el 1,4-dimetilbenceno a 20, 30, 40, 50, 60 y 70°C, $k/(10^{-2}\ \mathrm{L\ mol^{-1}\ s^{-1}}) = 0.86$, 2.5, 5.4, 13, 47 y 59, respectivamente. Determinar A y E_a. Derivar ecuaciones para $\Delta^\ddagger H$ y $\Delta^\ddagger S$ adecuadas para reacciones en disolución y calcular sus valores.

(c) La siguiente tabla contiene características cinéticas para una serie homóloga [E.S. Rudakov, V.L. Lubachev y E.V. Zaichuk *Kinetics and Catalysis*, 37, 500 (1996)]. Los parámetros de Arrhenius fueron determinados a partir de una serie de temperaturas análoga a la de la serie (b). Determinar los valores de a, b y c utilizando el metilbenceno como compuesto de referencia. Desarrollar un método gráfico para evaluar la validez de la hipótesis multilineal.

Areno	$\log(A/(\mathrm{L\ mol^{-1}\ s^{-1}}))$	$E_a/(\mathrm{kJ\ mol^{-1}})$	pK_b a 273 K	I/eV
benceno	12.5	104	9.2	9.25
metilbenceno	11.4	84	6.3	8.82
1,2-dimetilbenceno	11.2	76	5.3	8.56
1,3-dimetilbenceno	10.5	68	3.2	8.56
1,4-dimetilbenceno	Parte b	Parte b	5.7	8.44
mesitileno	10.0	56	0.4	8.40
pseudocumeno	10.5	62	2.9	8.27
diureno	10.6	56	2.2	8.02

3.4 Cinética de una reacción de sustitución de bromo

Consideremos la reacción $SiCl_3H$ (g) + Br_2 (g) $\rightarrow$ $SiCl_3Br$ (g) + HBr (g). Se ha estudiado la dependencia de esta reacción con la temperatura midiendo el grado de conversión, $\alpha(t)$, para mezclas que inicialmente contienen un 4.0 % en volumen de triclorosilano y un 10.0 % en volumen de bromo en helio a 1 bar. Los datos para cuatro temperaturas son los siguientes:

α(160°C, t) = 0.044 a 6.07 min; 0,057 a 7.87 min; 0.076 a 10.00 min
α(180°C, t) = 0.137 a 2.72 min; 0.188 a 3.91 min; 0.228 a 5.03 min; 0.273 a 6.67 min; 0.302 a 8.06 min
α(200°C, t) = 0.281 a 1.39 min; 0.395 a 2.16 min; 0.516 a 3.36 min; 0.612 a 5.04 min
α(220°C, t) = 0.592 a 0.67 min; 0.734 a 1.22 min; 0.866 a 2.16 min

Se cree que para estos reactivos la reacción Br_2 (g) $\rightarrow$ 2Br (g) está en equilibrio y que, entre 300 y 700 K, la constante de equilibrio de la disociación se puede ajustar mediante $K = 10^{5.1}e^{-C/RT}$, con $C = 190.2\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$ y K expresada en función de la concentración en moles por centímetro cúbico ($\mathrm{mol\ cm^{-3}}$). No se observa efecto de las paredes ni formación de hexaclorodisilano. Las reacciones del HBr no se consideran.

(a) Suponer una ecuación de velocidad de la forma $d[SiCl_3Br]/dt = k[SiCl_3H]^a[Br_2]^b$ y determinar los órdenes parciales a y b.

(b) Determinar la constante de velocidad $k(T)$ para las cuatro series de datos y calcular los parámetros de activación.

(c) Demostrar que el mecanismo

$$SiCl_3H\ (g) + \cdot Br\ (g) \longrightarrow \cdot SiCl_3\ (g) + HBr\ (g)$$
$$\cdot SiCl_3\ (g) + Br_2\ (g) \longrightarrow SiCl_3Br(g) + \cdot Br\ (g)$$

es compatible con la ecuación de velocidad experimental.

3.5 Producción fotoquímica de ozono

La formación fotoquímica del ozono en la atmósfera terrestre es un proceso muy complejo. Para simplificar la descripción, consideremos el

experimento en que se expone oxígeno puro a 10 Torr y 298 K a frecuencias e intensidades mensurables de radiación UV. Según el modelo de Chapman, las siguientes reacciones elementales contribuyen a la producción de ozono. (M es un simple par de colisión que debe formar parte de la reacción elemental para conservar el momento angular.)

$$O_2 + h\nu_1 \longrightarrow O + O \qquad k_1$$
$$O + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M \qquad k_2$$
$$O_3 + h\nu_3 \longrightarrow O + O_2 \qquad k_3$$
$$O + O_3 \longrightarrow O_2 + O_2 \qquad k_4$$
$$O + O + M \longrightarrow O_2 + M \qquad k_5$$

(a) Buscar los valores de k_2, k_4 y k_5 en una fuente tal como el *CRC Handbook of chemistry and physics*. Las constantes k_1 y k_3 dependen de las condiciones de radiación; suponerles valores de 1.0×10^{-8} s^{-1} y 0.016 s^{-1}, respectivamente. Escribir la ecuación de velocidad para la concentración de cada especie. Considerar que la radiación UV se conecta a $t = 0$ y resolver las ecuaciones de velocidad para todas las especies en función del tiempo para un periodo de 4 h. Determinar las concentraciones relevantes en un periodo muy corto de $t < 0.1$ s. Para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales es necesario algún paquete de *software* y se observa que las ecuaciones diferenciales tienen, por lo menos, dos constantes de velocidad con valores ampliamente diferentes y que contribuyen al proceso en diferentes escalas de tiempo. La solución a tales ecuaciones normalmente requiere separar el periodo de tiempo en dos o más fracciones y resolverlas separadamente: una puede ser muy pequeña y la otra muy grande. Razonar todas estas consideraciones. ¿Existe inicialmente alguna cantidad de ozono? ¿Por qué para la producción de ozono la presión debe ser baja y las intensidades de la radiación UV elevadas? Representar la variación temporal del oxígeno atómico y del ozono tanto en la escala de tiempo corta como en la larga. ¿Cuál es el porcentaje de ozono después de 4 h de irradiación?

(b) Para estudiar el efecto de trazas de dióxido de nitrógeno a una concentración inicial de 1.0×10^{12} moléculas cm^{-3}, como mínimo hay que añadir las siguientes etapas al modelo de Chapman:

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2 + M \qquad k_6$$
$$NO_2 + O \longrightarrow NO + O_2 \qquad k_7$$
$$NO_2 + h\nu_8 \longrightarrow NO + O \qquad k_8$$
$$NO_2 + O_3 \longrightarrow NO_3 + O_2 \qquad k_9$$
$$NO_3 + NO_2 + M \longrightarrow N_2O_5 + M \qquad k_{10}$$
$$N_2O_5 + h\nu_{11} \longrightarrow NO_2 + NO_3 \qquad k_{11}$$

Considerar que los valores de k_8 y k_{11} son 1.0×10^{-4} s^{-1} y 1.0×10^{-7} s^{-1}, respectivamente, y buscar las otras constantes de velocidad en alguna obra de referencia. Escribir las ecuaciones de velocidad para las concentraciones de todas las especies y resolver el conjunto de ecuaciones en una escala de tiempo que permita la comparación con las experiencias sin dióxido de nitrógeno del apartado (a). Razonar todas las suposiciones. ¿La producción de ozono se ve afectada en los instantes iniciales, intermedios o largos? Representar la evolución temporal de todas las especies en escalas de tiempo relevantes. ¿Cuáles son las conclusiones comparadas?

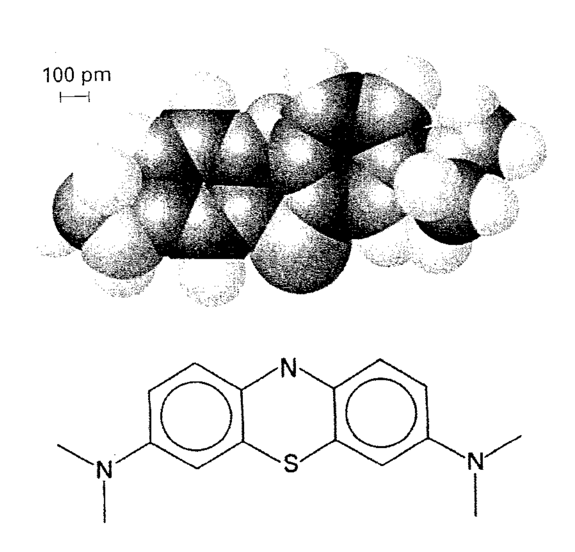
3.6 Mecanismo autocatalítico

(a) El mecanismo de Lotka-Volterra se puede considerar como una descripción simple de la relación depredador-presa donde A representa el entorno favorable y las condiciones nutricionales de la población de presas, X e Y las poblaciones de presas y depredadores, respectivamente, y B la muerte del depredador. Resolver este modelo depredador-presa para una población normalizada de ambos durante un periodo de 20 años. Representar la evolución de las poblaciones normalizadas. ¿Cuál es el periodo aproximado de las oscilaciones observadas? ¿Por qué tienen lugar las oscilaciones? Realizar una representación que muestre el ciclo límite. ¿Qué hecho obvio en el análisis de población no se considera en este modelo? Para los cálculos considerar k_a = 1 año, k_b = 1 año, k_c = 2 años y las condiciones iniciales normalizadas $[\text{presas}]_0 = 1$, $[\text{depredadores}]_0 = 0.5$. Considerar que el entorno no está afectado por ninguna especie y que permanece en el estado estacionario normalizado [entorno] = 1 durante todo el periodo.

(b) Identificar el atractor de las especies Brusselator cuando las condiciones iniciales normalizadas son $[A]_0 = 1$, $[B]_0 = 1$, $[X]_0 = 30$ y $[Y]_0 = 0.5$. Las constantes de velocidad son $k_a = 10$, $k_b = 0.01$, $k_c = 0.01$ y $k_d = 10$ en unidades normalizadas (o "reducidas"). Considerar que tanto la concentración de A como la de B permanecen constantes por alimentación continua al sistema.

3.7 Isotermas de adsorción

En una serie de experimentos destinados a medir la adsorción del azul de metileno sobre carbón activo [J.H. Potgierter, *J. Chem. Ed* **68**, 349 (1991)] se utilizan 100.0 mL de una disolución de 25.0 mg L^{-1} de azul de metileno. Las cantidades respectivas de carbón activo en contacto con la disolución son m/mg = 1, 5, 10, 12.5, 25, 30 y 100. Establecido el equilibrio, las correspondientes concentraciones de azul de metileno son c/(mg L^{-1}) = 19.9, 10.8, 4.2, 3.5, 1.0, 0.70 y 0.20. Escribir las ecuaciones de las isotermas de Langmuir y Freundlich que las haga



aplicables a un adsorción en disolución. Las ecuaciones deberían utilizar la concentración, c, y la fracción de masa adsorbida, x, siendo x la masa de soluto adsorbida dividido por la masa de adsorbente. Realizar regresiones lineales para ajustar las isotermas y evaluar críticamente los ajustes; comparar las estadísticas de los ajustes y justificar cuál de los ajustes es el mejor. Realizar una crítica de la evidencia. Además de la regresión lineal sugerida en la Sección 28.4a, escribir la isoterma de Langmuir de forma que x^{-1} frente a c^{-1} conduzca a una representación lineal y realizar el análisis de regresión. La estadística de la regresión debería incluir el coeficiente de correlación, la desviación estándar o el coeficiente de variación y las desviaciones estándar de la ordenada en el origen y de la pendiente. Determinar el valor máximo de la fracción adsorbida, x_{max}, para este carbón activo y utilizar este valor para estimar el área específica del adsorbente. El modelo de azul de metileno que se muestra en la página anterior tiene la estructura C, N, S dibujada a escala y se puede utilizar para estimar el área ocupada por el catión.

3.8 La curva de polarización y las representaciones de Tafel

Consideremos un proceso de transferencia de un electrón para el que la transferencia es la etapa determinante.

(a) Dibujar un gráfico que muestre la dependencia de las densidades de corriente relativas j_a/j_0, j_c/j_0 y j/j_0 con el sobrepotencial. Esta representación es una curva de polarización. ¿Cómo afectan las variaciones del coeficiente de tranferencia a la curva de polarización?

(b) Realizar una representación de Tafel que muestre las densidades de corriente anódica y catódica para el proceso $Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$ sobre un electrodo de platino. Considerar que la transferencia electrónica es la etapa determinante de la velocidad. Justificar el método gráfico que utiliza una representación de Tafel de los datos experimentales para evaluar el coeficiente de transferencia y la densidad de corriente de intercambio. Dibujar un gráfico que ilustre la metodología.

3.9 Electrodo estacionario, voltametría reversible

La descripción analítica de la cinética de una reacción redox reversible está bien establecida [R.S. Nicholson e I. Shain, *Anal. Chem.* **36**, 706 (1964)]. Para una expericiencia de voltametría de barrido lineal con una velocidad de barrido constante, v, a partir de E_{inicial}, la expresión para la densidad de corriente en un electrodo plano, no reactivo y con difusión lineal hacia y desde el electrodo es:

$$j(x) = zFc_{\text{Ox}}(\pi D_{\text{Ox}} z f v)^{1/2}\,\chi(x)$$

siendo $x = (E_{\text{inicial}} - E)zf$, $f = RT/F$, y

$$\chi(x) = \frac{1}{\pi x^{1/2}(1+\gamma\theta)} + \frac{1}{4\pi}\int_0^x \frac{1}{(x-y)^{1/2}\cosh^2\left(\frac{1}{2}\{\ln(\gamma\theta) - y\}\right)}$$

$$\gamma = \left(\frac{D_{\text{Ox}}}{D_{\text{Red}}}\right)^{1/2} \qquad \theta = e^{f(E_{\text{inicial}} - E)}$$

Lejos del electrodo, las concentraciones en la disolución son c_{Ox} y $c_{\text{Red}} = 0$; en el electrodo $j_{\text{Ox}} = -j_{\text{Red}}$.

(a) Simular el voltamograma para la transferencia electrónica reversible correspondiente a la reducción Ti^{3+}/Ti^{2+}. Utilizar $c_{\text{Ox}} = 1.0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} y $v = 10$ mV s^{-1}. Discutir las propiedaddes físico/químicas que provocan las variaciones de la densidad de corriente reveladas por la simulación. ¿Cómo afectan al voltamograma los valores de D_{Ox} y v?

(b) Sea E_{pc} el potencial del pico catódico del voltamograma. Demostrar que $E_{pc} \approx E^{o\prime} - (28.5 \text{ mV})/z$ y que $E_{p/2} - E_{pc} \approx 56.5$ mV. Hacer una lista con todos los criterios experimentales de reversibilidad sugeridos por la simulación. $E_{p/2}$ es el potencial para el que $j = \frac{1}{2}j(E_{pc})$ y $E^{o\prime}$ es el potencial formal estándar a la fuerza iónica de la disolución.

Información adicional 1

Relaciones entre derivadas parciales

Una derivada parcial de una función de más de una variable, tal como $f(x, y)$, es la pendiente de la función respecto a una de las variables manteniendo el resto constante (ver Fig. 2.12). Aunque una derivada parcial muestra cómo varía una función cuando cambia una variable, se puede utilizar para conocer cómo varía la función cuando cambian más de una variable de una forma infinitesimal. Así, si f es una función de x y de y, cuando x e y varían en dx y dy, respectivamente, f varía según

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy \qquad (1)$$

Por ejemplo, si $f = ax^3y + by^2$,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 3ax^2y \qquad \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = ax^3 + 2by$$

Así, cuando x e y sufren cambios infinitesimales, la variación de f viene dada por

$$df = 3ax^2y\,dx + (ax^3 + 2by)\,dy$$

Las derivadas parciales se pueden aplicar en cualquier orden:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \qquad (2)$$

Para la función f definida anteriormente, es fácil verificar que

$$\left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right)_x = 3ax^2 \qquad \left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right)_y = 3ax^2$$

A partir de ahora, z es una variable de la que dependen x e y (por ejemplo, x, y y z podrían corresponder a p, V y T).

Relación n.º 1. Cuando se x varía manteniendo z constante:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \tag{3}$$

Relación n.º 2 (la inversión):

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{(\partial y/\partial x)_z} \tag{4}$$

Relación n.º 3 (la permutación):

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \tag{5}$$

Combinando esta relación con la Relación n.º 2 se obtiene la **regla de la cadena de Euler**:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \tag{6}$$

Relación n.º 4. Esta relación establece si df es o no una diferencial exacta.

$$\mathrm{d}f = g(x, y)\,\mathrm{d}x + h(x, y)\,\mathrm{d}y \text{ es exacta si } \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y \tag{7}$$

Si df es exacta, su integral entre unos límites determinados es independiente del camino.

Información adicional 2

Ecuaciones diferenciales

Una ecuación diferencial es una relación entre derivadas de una función y la propia función como en:

$$a\frac{d^2y}{dx^2} + b\frac{dy}{dx} + cy = 0 \tag{1}$$

Los coeficientes a, b, etc. pueden ser funciones de x. El **orden** es el grado de la mayor derivada que contiene; así, la Ec. 1 es una ecuación de segundo orden. Raramente se encuentra en ciencia una ecuación diferencial con orden superior a 2. Una solución de una ecuación diferencial es una expresión de y en función de x. El proceso de resolución de la ecuación diferencial se denomina normalmente "integración", de manera que en los casos simples la integración permite hallar $y(x)$. Una **solución general** de una ecuación diferencial es la solución más general de la ecuación y se expresa en función de un número determinado de constantes. Cuando se eligen las constantes de acuerdo con unas **condiciones iniciales** (si una variable es el tiempo) o ciertas **condiciones de contorno** (para cumplir ciertas restricciones espaciales), se obtiene la **solución particular** de la ecuación. Una ecuación diferencial de primer orden requiere la especificación de *una* condición de contorno (o inicial); una ecuación de segundo orden requiere que se especifiquen *dos* de tales condiciones, y así sucesivamente.

Las ecuaciones diferenciales de primer orden se pueden resolver a menudo por integración directa. Por ejemplo, la ecuación

$$\frac{dy}{dx} = axy$$

siendo a constante, se puede reordenar como

$$\frac{dy}{y} = ax\,dx$$

e integrarla a

$$\ln y = \tfrac{1}{2}ax^2 + A$$

donde A es una constante. Si sabemos, por ejemplo, que $y = y_0$ cuando $x = 0$, se deduce que $A = \ln y_0$ y la solución particular de la ecuación es

$$\ln y = \tfrac{1}{2} ax^2 + \ln y_0$$

esta expresión se reordena a

$$y = y_0 e^{ax^2/2}$$

Las ecuaciones diferenciales de primer orden más complejas se suelen resolver con una sustitución apropiada. Por ejemplo, es usual tratar de hacer la sustitución $y = sx$ y cambiar las variables de x e y por x y s. Otra transformación alternativa corriente es escribir $x = u + a$ e $y = v + b$, seleccionando a y b de manera que se simplifique la forma de la expresion resultante.

Las ecuaciones diferenciales de segundo orden son, en general, mucho más difíciles de resolver que las de primer orden. La solución general de muchas de dichas ecuaciones es mejor obtenerla a partir de tablas: el *Handbook of mathematical functions*, M. Abramowitz y I.A. Stegun, Dover, New York (1965), es una fuente particularmente interesante de tal información. Actualmente, el *software* matemático es capaz de hallar soluciones numéricas, y en algunos casos analíticas, de una gran variedad de ecuaciones diferenciales.

Una aproximación potente utilizada muchas veces para abordar una ecuación diferencial de segundo orden es expresar la solución como una serie de potencias:

$$y = \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n \tag{2}$$

y a continuación utilizar la ecuación diferencial para hallar una relación entre los coeficientes. Esta aproximación se aplica, por ejemplo, en los polinomios de Hermite que forman parte de la solución de la ecuación de Schrödinger para el oscilador armónico. Todas las ecuaciones diferenciales de segundo orden que se utilizan en este texto se pueden encontrar tabuladas en recopilaciones de soluciones, mientras que en los textos matemáticos se pueden encontrar las técnicas más especializadas necesarias para establecer la forma de las soluciones.

Una **ecuación en derivadas parciales** es una diferencial en más de una variable como, por ejemplo:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = a \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \tag{3}$$

siendo y función de las variables x y t. En ciertos casos, las ecuaciones en derivadas parciales se pueden separar en ecuaciones diferenciales ordinarias. Así, la ecuación de Schrödinger para una partícula en una caja bidimensional (Sección 12.2) se puede separar escribiendo la función de onda $\psi(x, y)$ como el producto $X(x)Y(y)$ que conduce a la separación de la ecuación en derivadas parciales de segundo orden en dos ecuaciones diferenciales de segundo orden respecto a las variables x e y. Una buena guía para saber de antemano que tal **separación de variables** puede ser correcta es la simetría del sistema.

Una aproximación típica para hallar la solución de una ecuación diferencial compleja que parece que no tiene soluciones analíticas es adoptar un procedimiento numérico. Actualmente existen paquetes de *software* que permiten resolver prácticamente cualquier ecuación numéricamente. La forma general mediante la que estos programas resuelven $\mathrm{d}f/\mathrm{d}x = g(x)$ es, por ejemplo, reemplazar la cantidad $\mathrm{d}f = g(x)\,\mathrm{d}x$ por la cantidad inferior $\delta f = g(x)\,\delta x$ de manera que

$$f(x + \delta x) \approx f(x) + g(x)\,\delta x \tag{4}$$

y así se va recorriendo el eje de las x y generando $f(x)$ simultáneamente. Aunque los algoritmos actuales son mucho más sofisticados, este esquema primitivo resulta útil para hacerse una idea del método.

Información adicional 3

Multiplicadores indeterminados

Supongamos que necesitamos determinar el máximo (o el mínimo) de alguna función f que depende de ciertas variables $x_1, x_2, \ldots, x_n$. Cuando las variables experimentan una pequeña variación desde x_i hasta $x_i + \delta x_i$, la función varía desde f hasta $f + \delta f$, siendo

$$\delta f = \sum_i^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)\delta x_i \tag{1}$$

En el mínimo o en el máximo $\delta f = 0$, de manera que

$$\sum_i^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)\delta x_i = 0 \tag{2}$$

Si las x_i fueran todas independientes, todas las δx_i serían arbitrarias y esta ecuación se podría resolver calculando cada $(\partial f/\partial x_i) = 0$ individualmente. Cuando las x_i no son todas independientes, tampoco lo son las δx_i y esta solución simple ya no es válida. En este caso, se procede como sigue.

Consideremos que la expresión que liga las variables es una ecuación del tipo $g = 0$. Por ejemplo, en el Capítulo 19, una ligadura era $n_0 + n_1 + \cdots = N$ que se puede escribir como

$$g = 0, \text{ con } g = (n_0 + n_1 + \cdots) - N$$

La ligadura $g = 0$ es siempre válida, de manera que g permanece invariable aunque varíen las x_i :

$$\delta g = \sum_i \left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right)\delta x_i = 0 \tag{3}$$

Dado que $\delta g = 0$, la podemos multiplicar por el parámetro λ y sumarla a la Ec. 2:

$$\sum_i^n \left\{\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right) + \lambda\left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right)\right\}\delta x_i = 0 \tag{4}$$

Esta ecuación se puede resolver para una de los δx, por ejemplo δx_n, en función del resto de δx_i. Todas estas δx_i ($i = 1, 2, \ldots n - 1$) son independientes ya que sólo existe una ligadu-

ra en el sistema. Aquí está el truco: λ es arbitrario y, por tanto, lo podemos escoger de manera que haga cero el coeficiente de δx_n en la Ec. 4. Así, se escoge un λ tal que

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_n}\right) + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x_n}\right) = 0 \tag{5}$$

Entonces la Ec. 4 se convierte en

$$\sum_{i}^{n-1} \left\{ \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right) + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right) \right\} \delta x_i = 0 \tag{6}$$

Ahora las $n - 1$ variaciones δx_i son independientes, de manera que la solución a esta ecuación es

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right) + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right) = 0 \qquad i = 1, 2, \ldots n - 1 \tag{7}$$

Esta ecuación tiene exactamente la misma forma que la Ec. 5 y, por tanto, el máximo o el mínimo de f se puede obtener resolviendo

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right) + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right) = 0 \qquad i = 1, 2, \ldots n \tag{8}$$

El empleo de esta aproximación se ha ilustrado en el texto con dos ligaduras y, por tanto, con dos multiplicadores indeterminados λ_1 y λ_2 (α y $-\beta$).

Los multiplicadores λ no pueden permanecer siempre indeterminados. Una aproximación aceptable consiste en resolver la Ec. 5 en lugar de incorporarla en el esquema de minimización. En el Capítulo 19 hemos utilizado el procedimiento alternativo manteniendo λ indeterminado hasta calcular una propiedad a partir de la que se podía conocer su valor. Así, hemos hallado que $\beta = 1/kT$ calculando la energía interna de un gas ideal.

Información adicional 4

Mecánica clásica

Veremos ahora cómo la mecánica clásica describe el comportamiento de los cuerpos en función de dos ecuaciones: una ecuación expresa el hecho de que, en ausencia de fuerzas externas, la energía total es constante y la otra expresa la respuesta de las partículas a las fuerzas que actúan sobre ellas.

1 La trayectoria en función de la energía

La energía total de una partícula es la suma de su **energía cinética**, E_c, que es consecuencia de su movimiento, y de su **energía potencial**, $V(x)$, que proviene de su posición en un campo de fuerza:

$$E = E_c + V(x) \qquad (1)$$

La **fuerza**, F, está relacionada con la energía potencial mediante

$$F = -\frac{dV}{dx} \qquad (2)$$

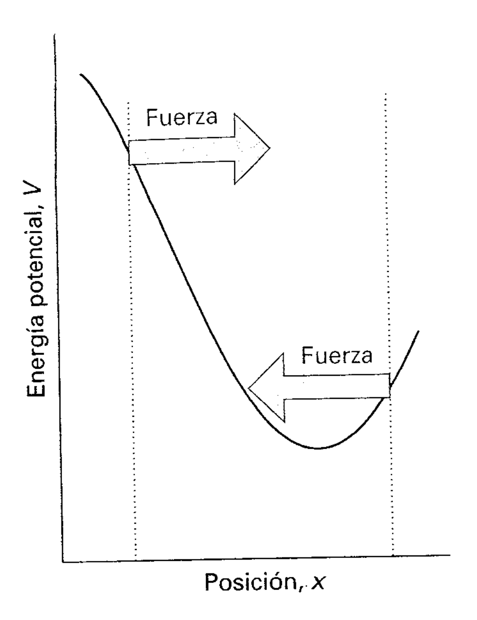
Según esta expresión, la dirección de la fuerza siempre es en el sentido de energía potencial decreciente (Fig. 1). La energía cinética de una partícula de masa m que se mueve a una velocidad v es

$$E_c = \tfrac{1}{2}mv^2 \qquad (3)$$

A menudo es conveniente expresar la energía cinética en función del **momento lineal**, p. El momento lineal es una magnitud vectorial (esto es, tiene dirección y módulo como la velocidad, v). El módulo del momento lineal, p, está relacionado con el de la velocidad, v, de la partícula mediante

$$p = mv \qquad (4)$$

Una partícula pesada que se mueve lentamente puede tener un momento lineal superior al de una partícula ligera que se mueve rápidamente. La dirección del vector momento lineal



IA4.1 La fuerza que actúa sobre una partícula viene determinada por la pendiente de la energía potencial en su posición. La fuerza actúa en la dirección de energía potencial decreciente.

es la de movimiento de la partícula (Fig. 2). La energía total de una partícula en función del momento lineal viene dada por:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x) \tag{5}$$

Estas ecuaciones se pueden utilizar de diferentes maneras. Por ejemplo, se puede ver fácilmente que predicen que una partícula tendrá una **trayectoria** definida o una posición y momento definidos en cada instante. Consideremos una partícula libre que se mueve en una dirección (a lo largo del eje de las x) en una zona donde $V = 0$ (la energía es independiente de la posición y no actúa ninguna fuerza). Dado que la velocidad es la variación temporal de la posición, $v = \mathrm{d}x/\mathrm{d}t$, a partir de las Ecs. 4 y 5 se deduce que

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{2E_{\mathrm{C}}}{m}\right)^{1/2} \tag{6}$$

Una solución de esta ecuación es

$$x(t) = x(0) + \left(\frac{2E_{\mathrm{C}}}{m}\right)^{1/2} t \tag{7}$$

El momento lineal es una constante:

$$p(t) = mv(t) = m\,\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = (2mE_{\mathrm{C}})^{1/2} \tag{8}$$

Por tanto, si conocemos la posición y el momento iniciales, podemos predecir todas las posiciones y momentos posteriores con exactitud.

2 La segunda ley de Newton

La segunda ecuación básica de la mecánica clásica es la **segunda ley de Newton del movimiento**, que nos dice que la velocidad de variación del momento es igual a la fuerza que actúa sobre la partícula. En una dimensión:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = F \tag{9}$$

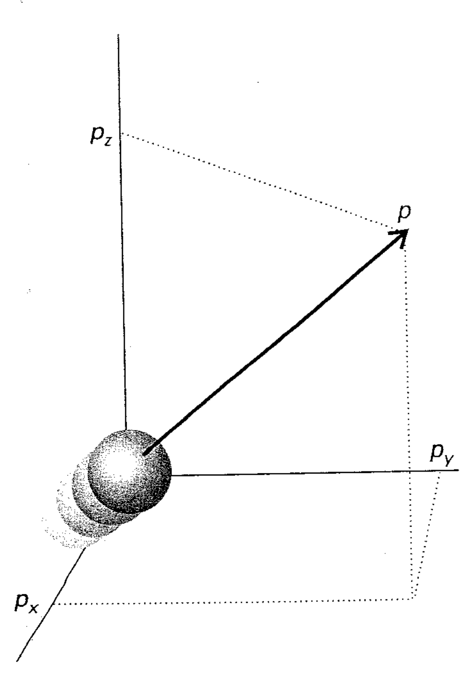
Dado que en una dimensión $p = m\mathrm{d}x/\mathrm{d}t$, a menudo resulta más conveniente escribir esta ecuación como

$$m\,\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} = F \tag{10}$$

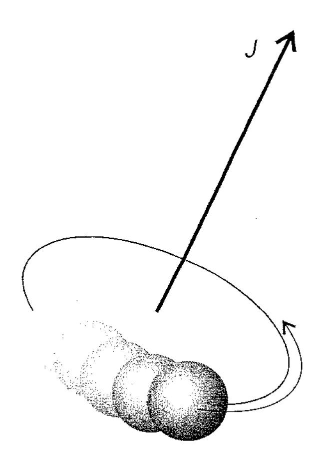
La derivada segunda $\mathrm{d}^2x/\mathrm{d}t^2$ es la **aceleración** de la partícula, la variación temporal de la velocidad (a lo largo del eje de las x). Por tanto, la segunda ley de Newton establece que la aceleración de una partícula es proporcional a la fuerza que experimenta. Se deduce, pues, que si conocemos la fuerza que actúa sobre cualquier punto y en cada instante, la resolución de la Ec. 10 también proporcionará la trayectoria de la partícula. Este cálculo es equivalente al basado en E y en la mayoría de las situaciones resulta más práctico. Por ejemplo, se puede utilizar para demostrar que si una partícula de masa m inicialmente estacionaria se somete a una fuerza constante F durante un tiempo τ, su energía cinética varía desde cero hasta

$$E_{\mathrm{C}} = \frac{F^2\tau^2}{2m} \tag{11}$$

y permanece en este valor después de que ha cesado la fuerza. Dado que la fuerza, F, y el tiempo, τ, durante el que actúa pueden tomar cualquier valor, la energía de la partícula también puede alcanzar cualquier valor.



IA4.2 El momento lineal de una partícula es una magnitud vectorial dirigida en la dirección del movimiento.



IA4.3 El momento angular de una partícula se puede representar mediante un vector a lo largo del eje de rotación y perpendicular al plano de rotación. La longitud del vector indica el módulo del momento angular. La dirección del movimiento es en el sentido de las agujas del reloj para un observador que mira en la dirección del vector.

3 Movimiento de rotación

Se puede aplicar el mismo tipo de cálculos al movimiento de rotación libre, una forma de movimiento que juega un papel importante en las estructuras electrónicas de los átomos (donde los electrones son libres de moverse alrededor del núcleo central) y en la espectroscopia molecular (ya que las moléculas libres rotan). Mientras que el movimiento de traslación de una partícula se expresa en función de su momento lineal, el movimiento de rotación de una partícula alrededor de un punto central se describe mediante su **momento angular**, *J*. El momento angular tiene dirección y módulo: su módulo indica la velocidad a la que se mueve la partícula y su dirección indica el eje de rotación (Fig. 3). El módulo del momento angular *J* viene dado por la expresión:

$$J = I\omega \qquad (12)$$

donde ω es la **velocidad angular** del cuerpo, la velocidad de variación de su posición angular (en radianes por segundo) e I es el **momento de inercia**. Deben recordarse los papeles análogos de m e I, de v y ω y de p y J en los movimientos de traslación y de rotación, dado que proporciona una manera muy sencilla de deducir y recordar ecuaciones. Para una partícula puntual de masa m moviéndose en un círculo de radio r, el momento de inercia viene dado por

$$I = mr^2 \qquad (13)$$

El momento angular de una partícula es elevado si tiene un momento de inercia grande (esto es, cuando es pesada y se mueve en un círculo de radio grande) y su velocidad angular es elevada (se mueve rápidamente en su recorrido circular).

Para acelerar la rotación es necesario aplicar un **momento de torsión** (o torque), T, que es un par de fuerzas, de manera que la ley de Newton se expresa como

$$\frac{\mathrm{d}J}{\mathrm{d}t} = T \qquad (14)$$

Si se aplica un momento de torsión constante durante un tiempo τ, la energía rotacional de un cuerpo inicialmente estacionario se incrementa en

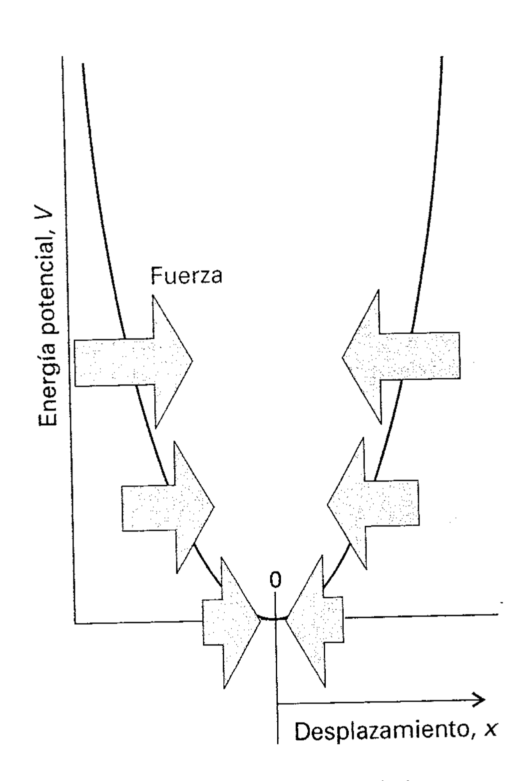
$$E_C = \frac{T^2\tau^2}{2I} \qquad (15)$$

(El razonamiento para deducir esta expresión es exactamente el mismo que conduce a la Ec. 11.) La implicación más importante de esta ecuación es que aplicando el momento de torsión adecuado durante el tiempo necesario el movimiento de rotación se puede excitar hasta una energía arbitraria.

4 El oscilador armónico

Un tercer tipo de movimiento fundamental es el movimiento oscilatorio, la clase de movimiento que experimentan los átomos en una molécula que vibra. Un **oscilador armónico** es una partícula que experimenta una fuerza restauradora proporcional a su desplazamiento de la posición de equilibrio:

$$F = -kx \qquad (16)$$



IA4.4 Fuerza que actúa sobre una partícula que experimenta un movimiento armónico simple. La fuerza está dirigida hacia desplazamiento nulo y es proporcional al desplazamiento. La energía potencial correspondiente es parabólica ($V \propto x^2$).

Un ejemplo de este movimiento es una partícula sujeta a un soporte rígido mediante un muelle. La constante de proporcionalidad, k, se denomina la **constante de fuerza**, de manera que, cuanto más amortiguado está el muelle, mayor es la constante de fuerza. El signo negativo de F significa que la dirección de la fuerza es opuesta a la del desplazamiento (la fuerza, como el momento, la velocidad y el momento angular, tiene dirección y módulo). Así, cuando x es positiva (desplazamiento hacia la derecha) la fuerza es negativa (empuja desde la izquierda) y viceversa (Fig. 4). El movimiento de una partícula que experimenta un

movimiento armónico se obtiene sustituyendo la expresión de la fuerza, Ec. 16, en la ecuación de Newton, Ec. 10. La expresión resultante es:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx \tag{17}$$

cuya solución es

$$x(t) = A \operatorname{sen} \omega t \qquad p(t) = m\omega A \cos \omega t \qquad \omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{1/2} \tag{18}$$

(Para comprobar la solución para x, sustituirla en la ecuación diferencial; la expresión para el momento se obtiene a partir de $p = m\mathrm{d}x/\mathrm{d}t$.) Estas expresiones muestran que la posición de la partícula varía **armónicamente** (esto es, según sen ωt) con una frecuencia $\nu = \omega/2\pi$. Además, tambien indican que la partícula es estacionaria ($p = 0$) cuando el desplazamiento, x, alcanza su valor máximo, A, denominado **amplitud** del movimiento.

La energía total de un oscilador armónico clásico es proporcional al cuadrado de la amplitud de su movimiento. Para confirmar esta afirmación, recordemos que la energía cinética es

$$E_C = \frac{p^2}{2m} = \frac{(m\omega A \cos \omega t)^2}{2m} = \tfrac{1}{2}m\omega^2 A^2 \cos^2 \omega t \tag{19a}$$

Así, dado que $\omega = (k/m)^{1/2}$, esta ecuación se puede expresar como

$$E_C = \tfrac{1}{2}kA^2 \cos^2 \omega t \tag{19b}$$

La fuerza en el oscilador es $F = -kx$, de manera que a partir de la relación $F = -\mathrm{d}V/\mathrm{d}x$ se deduce que la energía potencial de un oscilador armónico viene dada por

$$V = \tfrac{1}{2}kx^2 = \tfrac{1}{2}kA^2 \operatorname{sen}^2 \omega t \tag{20}$$

Por tanto, la energía total es

$$E = \tfrac{1}{2}kA^2 \cos^2 \omega t + \tfrac{1}{2}kA^2 \operatorname{sen}^2 \omega t = kA^2 \tag{21}$$

(Hemos utilizado $\cos^2\omega t + \operatorname{sen}^2 \omega t = 1$.) Así pues, la energía del oscilador es constante y, para una constante de fuerza dada, viene determinada por su desplazamiento máximo. Se deduce, pues, que la energía de una partícula que oscila puede alcanzar cualquier valor estirando el muelle a diferentes valores de la amplitud A. Es importante observar que la frecuencia del movimiento sólo depende de propiedades inherentes al oscilador (como viene representado por k y m) y es independiente de la energía; la amplitud determina la energía a través de $E = \tfrac{1}{2}kA^2$ y es independiente de la frecuencia. En otras palabras, la partícula oscilará a la misma frecuencia sea cual sea la amplitud de su movimiento.

Información adicional 5

Magnitudes eléctricas

La expresión fundamental de la **electroestática**, que es el estudio de las interacciones entre cargas eléctricas estacionarias, es la **energía potencial de Coulomb** de una carga de magnitud q situada a una distancia r de otra carga q':

$$V = \frac{qq'}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (1)$$

Esto es, la energía potencial es inversamente proporcional a la separación de cargas. La constante fundamental ε_0 es la **permitividad del vacío**; su valor es $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ J^{-1} C^2 m^{-1}. (Obsérvese que, con el radio en metros, m, y las cargas en coulombs, C, la energía potencial viene dada en joules, J.) La energía potencial es el trabajo necesario para llevar una carga q desde el infinito hasta una distancia r de la carga q'. En otro medio distinto al vacío, la energía potencial de interacción entre las dos cargas es inferior y la permitividad del vacío se sustituye por la **permitividad** del medio, ε. Normalmente, la permitividad se expresa como un múltiplo de la del vacío, $\varepsilon = \varepsilon_r\varepsilon_0$, donde ε_r es la **permitividad relativa** (o constante dieléctrica) del medio. Para el agua a 25°C, $\varepsilon_r = 78.54$.

La energía potencial de una carga q en presencia de otra carga q' se puede expresar en función del **potencial de Coulomb**, ϕ:

$$V = q\phi \qquad \phi = \frac{q'}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (2)$$

Las unidades del potencial son joules por coulomb, J C^{-1}, de manera que cuando se multiplica ϕ por una carga en coulombs el resultado es en joules. La combinación de joule dividido por coulomb se obtiene en multitud de ocasiones en electrostática y se conoce como *volt*, V:

$$1 \text{ V} = 1 \text{ J C}^{-1}$$

(lo que significa que 1 V C = 1 J). Si en el sistema hay distintas cargas $q_1, q_2, \ldots$, el potencial total experimentado por la carga q es la suma de los potenciales generados por cada carga:

$$\phi = \phi_1 + \phi_2 + \cdots \qquad (3)$$

El módulo de la fuerza eléctrica, F, ejercida por una carga q sobre otra carga q' es:

$$F = \frac{qq'}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \qquad (4)$$

La fuerza es una magnitud vectorial (tiene dirección) y está dirigida a lo largo de la línea que une las dos cargas. Con la carga en coulombs y la distancia en metros, la fuerza viene dada en newtons.

El movimiento de cargas provoca una **intensidad de corriente** eléctrica, I. La intensidad se mide en *amperes*, A, siendo

$$1\ \text{A} = 1\ \text{C s}^{-1}$$

Si la carga eléctrica es la de los electrones (como ocurre en la conducción en metales y semiconductores), una intensidad de 1 A representa el flujo de 6×10^{18} electrones por segundo. Si la corriente fluye desde una zona de potencial ϕ_i hasta una zona de potencial ϕ_f, a través de una **diferencia de potencial** $\Delta\phi = \phi_f - \phi_i$, la velocidad de producción de trabajo es la intensidad (la velocidad de transferencia de carga) por la diferencia de potencial, $I\Delta\phi$. La velocidad de producción de trabajo se denomina **potencia,** P, de manera que

$$P = I\Delta\phi \qquad (5)$$

Con la intensidad en amperes y la diferencia de potencial en volts, se obtiene la potencia en joules por segundo o *watts*, W:

$$1\ \text{W} = 1\ \text{J s}^{-1}$$

La energía total, E, suministrada durante el intervalo Δt es la potencia (la energía por segundo) multiplicada por la duración del intervalo:

$$E = P\Delta t = I\Delta\phi\Delta t \qquad (6)$$

La energía se obtiene en joules, si la intensidad se expresa en amperes, la diferencia de potencial en volts y el tiempo en segundos.

Sección de datos

Las siguientes tablas reproducen e incrementan los datos proporcionados en las tablas reducidas del texto y siguen su numeración. Los estados estándar están referidos a una presión $p^{\ominus} = 1$ bar. Las referencias generales son las siguientes:

AIP: D.E. Gray (ed.), *American Institute of Physics handbook.* McGraw-Hill, New York (1972).

AS: M. Abramowitz y I.A. Stegun (ed.), *Handbook of mathematical functions.* Dover, New York (1963).

E: J. Emsley, *The elements.* Oxford University Press (1991).

HCP: R.C. Weast (ed.), *Handbook of chemistry and physics.* CRC Press, Boca Raton (1993).

JL: A.M. James y M.P. Lord, *Macmillan's chemical and physical data.* Macmillan, London (1992).

KL: G.W.C. Kaye y T.H. Laby (ed.), *Tables of physical and chemical constants.* Longman, London (1973).

LR: G.N. Lewis y M. Randall, revisado por K.S. Pitzer y L. Brewer, *Thermodynamics.* McGraw-Hill, New York (1961).

NBS: *NBS tables of chemical thermodynamic properties,* publicado como *J. Phys. and Chem. Reference Data,* **11**, suplemento 2 (1982).

RS: R.A. Robinson y R.H. Stokes, *Electrolyte solutions.* Butterworth, London (1959).

TDOC: J.B. Pedley, J.D. Naylor y S.P. Kirby, *Thermochemical data of organic compounds.* Chapman & Hall, London (1986).

Índice de tablas

La siguiente lista es un directorio de todas las tablas del texto; las incluidas en esta *Sección de datos* están marcadas con un asterisco (*).

Propiedades físicas de materiales seleccionados

1.1 Unidades de presión (p. 14)

1.2 La constante de los gases expresada en diferentes unidades (p. 20)

1.3* Secciones de colisión

1.4* Segundo coeficiente del virial

1.5* Constantes críticas de los gases

1.6* Coeficientes de van der Waals

1.7 Ecuaciones de estado (p. 35)

2.1 Tipos de trabajo (p. 54)

2.2* Dependencia de las capacidades caloríficas molares con la temperatura
2.3* Entalpías de fusión y de vaporización estándar a la temperatura de transición
2.4 Entalpías de transición [notación] (p. 69)
2.5* Datos termodinámicos para compuestos orgánicos
2.6* Datos termodinámicos para compuestos inorgánicos
2.6a* Entalpías de red
2.6b* Entalpías de hidratación estándar a dilución infinita
2.6c* Entalpías de hidratación estándar iónicas
2.7* Grupos termoquímicos Benson
3.1* Coeficiente de dilatación cúbica y coeficiente de compresibilidad isotérmico
3.2* Temperaturas de inversión, puntos de fusión y ebullición normales y coeficientes de Joule-Thomson
4.1* Entropías estándar (y temperaturas) de transición de fase a 1 atm
4.2* Entropías de vaporización estándar de líquidos en su punto de ebullición normal
4.3* Entropías estándar del Tercer Principio [ver Tablas 2.5 y 2.6]
4.4* Energías de Gibbs de formación estándar [ver Tablas 2.5 y 2.6]
5.1 Las relaciones de Maxwell (p. 129)
5.2* Coeficiente de fugacidad del nitrógeno
6.1* Tensiones superficiales de líquidos
7.1* Constantes de la ley de Henry para gases
7.2* Constantes crioscópicas y ebulloscópicas
7.3 Estados estándar [resumen de definiciones] (p. 188)
9.1* Constantes de acidez de disoluciones acuosas
10.1* Magnitudes termodinámicas estándar de iones en disolución [ver Tabla 2.6]
10.2* Permitividades relativas (constantes dieléctricas)
10.3* Entropías molares estándar de iones en disolución acuosa [ver Tabla 2.6]
10.4 Fuerza iónica y molalidad (p. 252)
10.5* Coeficientes de actividad medios en agua
10.6 Diferentes tipos de electrodos (p. 256)
10.7* Potenciales estándar
10.8 Serie electroquímica de los metales (p. 268)
11.1 La ecuación de Schrödinger (p. 297)
12.1 Polinomios de Hermite (p. 327)
12.2* La función error
12.3 Armónicos esféricos (p. 336)
12.4 Momento angular [resumen de propiedades] (p. 340)
13.1 Funciones de onda radiales hidrogenoides (p. 351)
13.2 Átomos hidrogenoides [resumen de propiedades] (p. 353)
13.3* Constantes de apantallamiento atómicas
13.4* Energías de ionización
13.5* Afinidades electrónicas
14.1 Algunos esquemas de hibridación (p. 396)
14.2* Longitudes de enlace
14.3* Entalpías de disociación de enlace
14.4* Electronegatividades de Pauling y de Mulliken
15.1 Notación para grupos puntuales (p. 432)
15.2 Tabla de caracteres del grupo C_{3v} (p. 438)
15.3 Tabla de caracteres del grupo C_{2v} (p. 441)
16.1 Momentos de inercia [fórmulas] (p. 466)
16.2* Propiedades de moléculas diatómicas
16.3* Números de onda vibracionales típicos
17.1* Color, frecuencia y energía de la luz
17.2* Características de la absorción de algunos grupos y moléculas
17.3 Características de radiación láser y sus aplicaciones químicas (p. 517)
18.1* Propiedades de spin nuclear
18.2* Constantes de acoplamiento hiperfino de átomos
19.1 Ecuaciones clave [relacionadas con las funciones de partición] (p. 589)
20.1 Relaciones de la termodinámica estadística (p. 596)
20.2 Temperaturas de rotación y de vibración [ver también la Tabla 16.2] (p. 599)
20.3 Números de simetría [ver también la Tabla 16.2] (p. 599)
20.4 Contribuciones a la función de partición molecular (p. 604)
21.1 Los siete sistemas cristalinos (p. 623)
21.2 Estructuras cristalinas de algunos elementos (p. 640)
21.3* Radios iónicos
22.1* Momentos dipolares, polarizabilidades y volúmenes de polarizabilidad
22.2* Índices de refracción relativos al aire
22.3 Energías potenciales de interacción multipolar (p. 663)
22.4* Parámetros del potencial de Lennard-Jones (12,6)
22.5* Susceptibilidades magnéticas
23.1* Coeficientes de fricción y geometría molecular
23.2* Coeficientes de difusión de macromoléculas en agua
23.3* Viscosidad intrínseca
23.4* Radios de giro de algunas macromoléculas
24.1* Propiedades de transporte de gases
24.2 Propiedades de transporte de gases ideales [resumen de fórmulas] (p. 731)
24.3* Viscosidades de líquidos
24.4* Conductividades iónicas límite en agua
24.5* Movilidades iónicas en agua
24.6* Coeficientes de Debye-Hückel-Onsager para electrolitos (1,1)
24.7* Coeficientes de difusión
25.1* Datos cinéticos de reacciones de primer orden
25.2* Datos cinéticos de reacciones de segundo orden
25.3 Ecuaciones de velocidad integradas (p. 776)
25.4* Parámetros de Arrhenius
26.1 Procesos fotoquímicos (p. 802)
27.1* Parámetros de Arrhenius para reacciones en fase gas
27.2* Parámetros de Arrhenius para reacciones en disolución [ver Tabla 25.4]
27.3 Resumen de los usos de k [notación] (p. 847)
28.1* Entalpías de fisioadsorción máximas observadas
28.2* Entalpías de quimioadsorción
28.3* Energías de activación de reacciones catalíticas
28.4 Propiedades de catalizadores (p. 873)
28.5 Capacidades de quimioadsorción (p. 873)
28.6 Resumen de acrónimos [análisis superficial] (p. 875)
29.1* Densidades de corriente de intercambio y coeficientes de transferencia
Tablas de caracteres

Propiedades físicas de materiales seleccionados

	ρ/(g cm⁻³) a 293 K*	T_f/K	T_{eb}/K
Elementos			
Aluminio (s)	2.698	933.5	2740
Argón (g)	1.381	83.8	87.3
Azufre (s, α)	2.070	386.0	717.8
Boro (s)	2.340	2573	3931
Bromo (l)	3.123	265.9	331.9
Carbono (s, gr)	2.260	3700s	
Carbono (s, d)	3.513		
Cloro (g)	1.507	172.2	239.2
Cobre (s)	8.960	1357	2840
Flúor (g)	1.108	53.5	85.0
Fósforo (s, b)	1.820	317.3	553
Helio (g)	0.125		4.22
Hidrógeno (g)	0.071	14.0	20.3
Hierro (s)	7.874	1808	3023
Kriptón (g)	2.413	116.6	120.8
Litio (s)	0.534	453.7	1620
Magnesio (s)	1.738	922.0	1363
Mercurio (l)	13.546	234.3	629.7
Neón (g)	1.207	24.5	27.1
Nitrógeno (g)	0.880	63.3	77.4
Oro (s)	19.320	1338	3080
Oxígeno (g)	1.140	54.8	90.2
Plata (s)	10.500	1235	2485
Plomo (s)	11.350	600.6	2013
Potasio (s)	0.862	336.8	1047
Sodio (s)	0.971	371.0	1156
Uranio (s)	18.950	1406	4018
Xenón (g)	2.939	161.3	166.1
Yodo (s)	4.930	386.7	457.5
Zinc (s)	7.133	692.7	1180
Compuestos inorgánicos			
$CaCO_3$ (s, calcita)	2.71	1612	1171d
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (s)	2.284	383 ($-H_2O$)	423 ($-5H_2O$)
HBr (g)	2.77	184.3	206.4
HCl (g)	1.187	159.0	191.1
HI (g)	2.85	222.4	237.8
H_2O (l)	0.997	273.2	373.2
D_2O (l)	1.104	277.0	374.6
NH_3 (g)	0.817	195.4	238.8
KBr (s)	2.750	1003	1708
KCl (s)	1.984	1049	1773s
Na Cl (s)	2.165	1074	1686
H_2SO_4 (l)	1.841	283.5	611.2
Compuestos orgánicos			
Acetaldehído, CH_3CHO (l, g)	0.788	152	293
Ácido acético, CH_3COOH (l)	1.049	289.8	391
Acetona, $(CH_3)_2CO$ (l)	0.787	178	329
Anilina, $C_6H_5NH_2$ (l)	1.026	267	457
Antraceno, $C_{14}H_{10}$ (s)	1.243	490	615
Benceno C_6H_6 (l)	0.879	278.6	353.2
Cloroformo, $CHCl_3$ (l)	1.499	209.6	334
Etanol, C_2H_5OH (l)	0.789	156	351.4
Fenol, C_6H_5OH (s)	1.073	314.1	455.0
Formaldehído, HCHO (g)		181	254.0
Glucosa, $C_6H_{12}O_6$ (s)	1.544	415	
Metano, CH_4 (g)		90.6	111.6
Metanol, CH_3OH (l)	0.791	179.2	337.6
Naftaleno, $C_{10}H_8$ (s)	1.145	353.4	491
Octano, C_8H_{18} (l)	0.703	216.4	398.8
Sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (s)	1.588	457d	
Tetracloruro de carbono CCl_4 (l)	1.63	250	349.9

d: se descompone; s: sublima; Datos: AIP, E, HCP, KL; * Para gases, en su punto de ebullición.

Tabla 1.3 Secciones de colisión, σ/nm^2

Ar	0.36
C_2H_4	0.64
C_6H_6	0.88
CH_4	0.46
Cl_2	0.93
CO_2	0.52
H_2	0.27
He	0.21
N_2	0.43
Ne	0.24
O_2	0.40
SO_2	0.58

Datos: KL.

Tabla 1.4 Segundo coeficiente del virial, B/(cm^3 mol^{-1})

	100 K	273 K	373 K	600 K
Aire	−167.3	−13.5	3.4	19.0
Ar	−187.0	−21.7	−4.2	11.9
CH_4		−53.6	−21.2	8.1
CO_2		−142	−72.2	−12.4
H_2	−2.0	13.7	15.6	
He	11.4	12.0	11.3	10.4
Kr		−62.9	−28.7	1.7
N_2	−160.0	−10.5	6.2	21.7
Ne	−6.0	10.4	12.3	13.8
O_2	−197.5	−22.0	−3.7	12.9
Xe		−153.7	−81.7	−19.6

Datos: AIP, JL. Los valores están relacionados con la expansión en la Ec. 36 de la Sección 1.4b; convertirlos a la Ec. 35 mediante $B' = B/RT$.
Para el Ar a 273 K, C = 1200 cm^6 mol^{-1}.

Tabla 1.5 Constantes críticas de los gases

	p_c/atm	V_c/(cm^3 mol^{-1})	T_c/K	Z_c	T_B/K
Ar	48.00	75.25	150.72	0.292	411.5
Br_2	102	135	584	0.287	
C_2H_4	50.50	124	283.1	0.270	
C_2H_6	48.50	148	305.4	0.285	
C_6H_6	48.6	260	562.7	0.274	
CH_4	45.6	98.7	190.6	0.288	510.0
Cl_2	76.1	124	417.2	0.276	
CO_2	72.85	94.0	304.2	0.274	714.8
F_2	55	144			
H_2	12.8	64.99	33.23	0.305	110.0
H_2O	218.3	55.3	647.4	0.227	
HBr	84.0	363.0			
HCl	81.5	81.0	324.7	0.248	
He	2.26	57.76	5.21	0.305	22.64
HI	80.8	423.2			
Kr	54.27	92.24	209.39	0.291	575.0
N_2	33.54	90.10	126.3	0.292	327.2
Ne	26.86	41.74	44.44	0.307	122.1
NH_3	111.3	72.5	405.5	0.242	
O_2	50.14	78.0	154.8	0.308	405.9
Xe	58.0	118.8	289.75	0.290	768.0

Datos: AIP, KL.

Tabla 1.6 Coeficientes de van der Waals

	a/(atm L^2 mol^{-2})	b/(10^{-2} L mol^{-1})
Ar	1.363	3.219
C_2H_4	4.530	5.714
C_2H_6	5.562	6.380
C_6H_6	18.24	11.54
CH_4	2.283	4.278
Cl_2	6.579	5.622
CO	1.505	3.985
CO_2	3.640	4.267
H_2	0.2476	2.661
H_2O	5.536	3.049
H_2S	4.490	4.287
He	0.03457	2.370
Kr	2.349	3.978
N_2	1.408	3.913
Ne	0.2135	1.709
NH_3	4.225	3.707
O_2	1.378	3.183
SO_2	6.803	5.636
Xe	4.250	5.105

Datos: HCP, JL.

Tabla 2.2 Dependencia de las capacidades caloríficas molares con la temperatura*

	a	$b/(10^{-3}\ K)$	$c/(10^5\ K)$
Gases monoatómicos			
	20.78	0	0
Otros gases			
Br_2	37.32	0.50	−1.26
Cl_2	37.03	0.67	−2.85
CO_2	44.22	8.79	−8.62
F_2	34.56	2.51	−3.51
H_2	27.28	3.26	−0.50
I_2	37.40	0.59	−0.71
N_2	28.58	3.77	−0.50
NH_3	29.75	25.1	−1.55
O_2	29.96	4.18	−1.67
Líquidos (desde la fusión a la ebullición)			
$C_{10}H_8$, naftaleno	79.5	0.4075	0
I_2	80.33	0	0
H_2O	75.29	0	0
Sólidos			
Al	20.67	12.38	0
C (grafito)	16.86	4.77	−8.54
$C_{10}H_8$, naftaleno	−115.9	3.920×10^3	0
Cu	22.64	6.28	0
I_2	40.12	49.79	0
NcCl	45.94	16.32	0
Pb	22.13	11.72	0.96

* Para $C_{p,m}/(J\ K^{-1}\ mol^{-1}) = a + bT + c/T^2$.
Fuente: LR.

Tabla 2.3 Entalpías de fusión y de vaporización estándar a la temperatura de transición, $\Delta_{trs}H^{\ominus}/(kJ\ mol^{-1})$

	T_f/K	Fusión	T_{eb}/K	Vaporización
Elementos				
Ag	1234	11.30	2436	250.6
Ar	83.81	1.188	87.29	6.506
Br_2	265.9	10.57	332.4	29.45
Cl_2	172.1	6.41	239.1	20.41
F_2	53.6	0.26	85.0	3.16
H_2	13.96	0.117	20.38	0.916
He	3.5	0.021	4.22	0.084
Hg	234.3	2.292	629.7	59.30
K	336.4	2.35	1031	80.23
I_2	386.8	15.52	458.4	41.80
N_2	63.15	0.719	77.35	5.586
Na	371.0	2.601	1156	98.01
O_2	54.36	0.444	90.18	6.820
Xe	161	2.30	165	12.6
Compuestos inorgánicos				
CCl_4	250.3	2.47	349.9	30.00
CO_2	217.0	8.33	194.6	25.23 s
CS_2	161.2	4.39	319.4	26.74
H_2O	273.15	6.008	373.15	40.656
				44.016 a 298 K
H_2S	187.6	2.377	212.8	18.67
H_2SO_4	283.5	2.56		
NH_3	195.4	5.652	239.7	23.35
Compuestos orgánicos				
CH_4	90.68	0.941	111.7	8.18
CCl_4	250.3	2.5	350	30.0
C_2H_6	89.85	2.86	184.6	14.7
C_6H_6	278.61	10.59	353.2	30.8
C_6H_{14}	178	13.08	342.1	28.85
$C_{10}H_8$	354	18.80	490.0	51.51
CH_3OH	175.2	3.16	337.2	35.27
				37.99 a 298 K
C_2H_5OH	158.7	4.60	352	43.5

Datos: AIP; s significa sublimación.

Tabla 2.5 Datos termodinámicos para compuestos orgánicos (todos los valores son a 298K)

	$M/(\mathrm{g\ mol^{-1}})$	$\Delta_f H^{\ominus}/(\mathrm{kJ\ mol^{-1}})$	$\Delta_f G^{\ominus}/(\mathrm{kJ\ mol^{-1}})$	$S_m^{\ominus}/(\mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}})$	$C_{p,m}^{\ominus}/(\mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}})$	$\Delta_c H^{\ominus}/(\mathrm{kJ\ mol^{-1}})$
C (s) (grafito)	12.011	0	0	5.740	8.527	-393.51
C (s) (diamante)	12.011	+1.895	+2.900	2.377	6.113	-395.40
CO_2 (g)	44.010	-393.51	-394.36	213.74	37.11	
Hidrocarburos						
CH_4 (g), metano	16.04	-74.81	-50.72	186.26	35.31	-890
CH_3 (g), metil	15.04	+145.69	+147.92	194.2	38.70	
C_2H_2 (g), etino	26.04	+226.73	+209.20	200.94	43.93	-1300
C_2H_4 (g), eteno	28.05	+52.26	+68.15	219.56	43.56	-1411
C_2H_6 (g), etano	30.07	-84.68	-32.82	229.60	52.63	-1560
C_3H_6 (g), propeno	42.08	+20.42	+62.78	267.05	63.89	-2058
C_3H_6 (g), ciclopropano	42.08	+53.30	+104.45	237.55	55.94	-2091
C_3H_8 (g), propano	44.10	-103.85	-23.49	269.91	73.5	-2220
C_4H_8 (g), 1-buteno	56.11	-0.13	+71.39	305.71	85.65	-2717
C_4H_8 (g), *cis*-2-buteno	56.11	-6.99	+65.95	300.94	78.91	-2710
C_4H_{10} (g), *trans*-2-buteno	56.11	-11.17	+63.06	296.59	87.82	-2707
C_4H_{10} (g), butano	58.13	-126.15	-17.03	310.23	97.45	-2878
C_5H_{12} (g), pentano	72.15	-146.44	-8.20	348.40	120.2	-3537
C_5H_{12} (l)	72.15	-173.1				
C_6H_6 (l), benceno	78.12	+49.0	+124.3	173.3	136.1	-3268
C_6H_6 (g)	78.12	+82.93	+129.72	269.31	81.67	-3302
C_6H_{12} (l), ciclohexano	84.16	-156	+26.8		156.5	-3920
C_6H_{14} (l), hexano	86.18	-198.7		204.3		-4163
$C_6H_5CH_3$ (g), metil-benceno (tolueno)	92.14	+50.0	+122.0	320.7	103.6	-3953
C_7H_{16} (l), heptano	100.21	-224.4	+1.0	328.6	224.3	
C_8H_{18} (l), octano	114.23	-249.9	+6.4	361.1		-5471
C_8H_{18} (l), isooctano	114.23	-255.1				-5461
$C_{10}H_8$ (s), naftaleno	128.18	+78.53				-5157
Alcoholes y fenoles						
CH_3OH (l), metanol	32.04	-238.66	-166.27	126.8	81.6	-726
CH_3OH (g)	32.04	-200.66	-161.96	239.81	43.89	-764
C_2H_5OH (l), etanol	46.07	-277.69	-174.78	160.7	111.46	-1368
C_2H_5OH (g)	46.07	-235.10	-168.49	282.70	65.44	-1409
C_6H_5OH (s), fenol	94.12	-165.0	-50.9	146.0		-3054
Ácidos carboxílicos, hidroxiácidos y ésteres						
HCOOH (l), fórmico	46.03	-424.72	-361.35	128.95	99.04	-255
CH_3COOH (l), acético	60.05	-484.5	-389.9	159.8	124.3	-875
CH_3COOH (aq)	60.05	-485.76	-396.46	178.7		
$CH_3CO_2^-$ (aq)	59.05	-486.01	-369.31	86.6	-6.3	
$(COOH)_2$ (s), oxálico	90.04	-827.2			117	-254
C_6H_5COOH (s), benzoico	122.13	-385.1	-245.3	167.6	146.8	-3227
$CH_3CH(OH)COOH$ (s), láctico	90.08	-694.0				-1344
$CH_3COOC_2H_5$ (l), acetato de etilo	88.11	-479.0	-332.7	259.4	170.1	-2231
Aldehídos y cetonas alifáticos						
HCHO (g), metanal	30.03	-108.57	-102.53	218.77	35.40	-571
CH_3CHO (l), etanal	44.05	-192.30	-128.12	160.2		-1166
CH_3CHO (g)	44.05	-166.19	-128.86	250.3	57.3	-1192
CH_3COCH_3 (l), propanona	58.08	-248.1	-155.4	200.4	124.7	-1790



Tabla 2.5 (Continuación)

	M/(g mol^{-1})	$\Delta_f H^{\ominus}$/(kJ mol^{-1})	$\Delta_f G^{\ominus}$/(kJ mol^{-1})	$S_m^{\ominus}$/(J K^{-1} mol^{-1})	$C_{p,m}^{\ominus}$/(J K^{-1} mol^{-1})	$\Delta_c H^{\ominus}$/(kJ mol^{-1})
Azúcares						
$C_6H_{12}O_6$ (s), α-D-glucosa	180.16	−1274				−2808
$C_6H_{12}O_6$ (s), β-D-glucosa	180.16	−1268	−910	212		
$C_6H_{12}O_6$ (s), β-D-fructosa	180.16	−1266				−2810
$C_{12}H_{22}O_{11}$ (s), sacarosa	342.30	−2222	−1543	360.2		−5645
Compuestos nitrogenados						
$CO(NH_2)_2$ (s), urea	60.06	−333.51	−197.33	104.60	93.14	−632
CH_3NH_2 (g), metilamina	31.06	−22.97	+32.16	243.41	53.1	−1085
$C_6H_5NH_2$ (l), anilina	93.13	+31.1				−3393
$CH_2(NH_2)COOH$ (s), glicina	75.07	−532.9	−373.4	103.5	99.2	−969

Datos: NBS, TDOC.

Tabla 2.6 Datos termodinámicos para compuestos inorgánicos (todos los valores son a 298K)

	M/(g mol^{-1})	$\Delta_f H^{\ominus}$/(kJ mol^{-1})	$\Delta_f G^{\ominus}$/(kJ mol^{-1})	$S_m^{\ominus}$/(J K^{-1} mol^{-1})	$C_{p,m}^{\ominus}$/(J K^{-1} mol^{-1})
Aluminio					
Al (s)	26.98	0	0	28.33	24.35
Al (l)	26.98	+10.56	+7.20	39.55	24.21
Al (g)	26.98	+326.4	+285.7	164.54	21.38
Al^{3+} (g)	26.98	+5483.17			
Al^{3+} (aq)	26.98	−531	−485	−321.7	
Al_2O_3 (s, α)	101.96	−1675.7	−1582.3	50.92	79.04
$AlCl_3$ (s)	133.24	−704.2	−628.8	110.67	91.84
Argón					
Ar (g)	39.95	0	0	154.84	20.786
Antimonio					
Sb (s)	121.75	0	0	45.69	25.23
SbH_3 (g)	124.77	+145.11	+147.75	232.78	41.05
Arsénico					
As (s, α)	74.92	0	0	35.1	24.64
As (g)	74.92	+302.5	+261.0	174.21	20.79
As_4 (g)	299.69	+143.9	+92.4	314	
AsH_3 (g)	77.95	+66.44	+68.93	222.78	38.07
Azufre					
S (s, α) (rómbico)	32.06	0	0	31.80	22.64
S (s, β) (monoclínico)	32.06	+0.33	+0.1	32.6	23.6
S (g)	32.06	+278.81	+ 238.25	167.82	23.673
S_2 (g)	64.13	+128.37	+79.30	228.18	32.47
S^{2-} (aq)	32.06	+33.1	+85.8	−14.6	
SO_2 (g)	64.06	−296.83	−300.19	248.22	39.87
SO_3 (g)	80.06	−395.72	−371.06	256.76	50.67
H_2SO_4 (l)	98.08	−813.99	−690.00	156.90	138.9



Tabla 2.6 (Continuación)

	M/(g mol^{-1})	$\Delta_f H^{\ominus}$/(kJ mol^{-1})	$\Delta_f G^{\ominus}$/(kJ mol^{-1})	$S^{\ominus}_m$/(J K^{-1} mol^{-1})	$C^{\ominus}_{p,m}$/(J K^{-1} mol^{-1})
Azufre (Continuación)					
H_2SO_4 (aq)	98.08	-909.27	-744.53	20.1	-293
SO_4^{2-} (aq)	96.06	-909.27	-744.53	20.1	-293
HSO_4^- (aq)	97.07	-887.34	-755.91	131.8	-84
H_2S (g)	34.08	-20.63	-33.56	205.79	34.23
H_2S (aq)	34.08	-39.7	-27.83	121	
HS^- (aq)	33.072	-17.6	+12.08	62.08	
SF_6 (g)	146.05	-1209	-1105.3	291.82	97.28
Bario					
Ba (s)	137.34	0	0	62.8	28.07
Ba (g)	137.34	+180	+146	170.24	20.79
Ba^{2+} (aq)	137.34	-537.64	-560.77	9.6	
BaO (s)	153.34	-553.5	-525.1	70.43	47.78
$BaCl_2$ (s)	208.25	-858.6	-810.4	123.68	75.14
Berilio					
Be (s)	9.01	0	0	9.50	16.44
Be (g)	9.01	+324.3	+286.6	136.27	20.79
Bismuto					
Bi (s)	208.98	0	0	56.74	25.52
Bi (g)	208.98	+207.1	+168.2	187.00	20.79
Bromo					
Br_2 (l)	159.82	0	0	152.23	75.689
Br_2 (g)	159.82	+30.907	+3.110	245.46	36.02
Br (g)	79.91	+111.88	+82.396	175.02	20.786
Br^- (g)	79.91	-219.07			
Br^- (aq)	79.91	-121.55	-103.96	82.4	-141.8
HBr (g)	90.92	-36.40	-53.45	198.70	29.142
Cadmio					
Cd (s, γ)	112.40	0	0	51.76	25.98
Cd (g)	112.40	+112.01	+77.41	167.75	20.79
Cd^{2+} (aq)	112.40	-75.90	-77.612	-73.2	
CdO (s)	128.40	-258.2	-228.4	54.8	43.43
$CdCO_3$ (s)	172.41	-750.6	-669.4	92.5	
Calcio					
Ca (s)	40.08	0	0	41.42	25.31
Ca (g)	40.08	+178.2	+144.3	154.88	20.786
Ca^{2+} (aq)	40.08	-542.53	-553.58	-53.1	
CaO (s)	56.08	-635.09	-604.03	39.75	42.80
$CaCO_3$ (s) (calcita)	100.09	-1206.9	-1128.8	92.9	81.88
$CaCO_3$ (s) (aragonito)	100.09	-1207.1	-1127.8	88.7	81.25
CaF_2 (s)	78.08	-1219.6	-1167.3	68.87	67.03
$CaCl_2$ (s)	110.99	-795.8	-748.1	104.6	72.59
$CaBr_2$ (s)	199.90	-682.8	-663.6	130	
Carbono (para compuestos "orgánicos", ver Tabla 2.5)					
C (s) (grafito)	12.011	0	0	5.740	8.527
C (s) (diamante)	12.011	+1.895	+2.900	2.377	6.113



Tabla 2.6 (Continuación)

	M/(g mol^{-1})	$\Delta_f H^\ominus$/(kJ mol^{-1})	$\Delta_f G^\ominus$/(kJ mol^{-1})	$S_m^\ominus$/(J K^{-1} mol^{-1})	$C_{p,m}^\ominus$/(J K^{-1} mol^{-1})
Carbono (Continuación)					
C (g)	12.011	+716.68	+671.26	158.10	20.838
C_2 (g)	24.022	+831.90	+775.89	199.42	43.21
CO (g)	28.011	−110.53	−137.17	197.67	29.14
CO_2 (g)	44.010	−393.51	−394.36	213.74	37.11
CO_2 (aq)	44.010	−413.80	−385.98	117.6	
H_2CO_3 (aq)	62.03	−699.65	−623.08	187.4	
HCO_3^- (aq)	61.02	−691.99	−586.77	91.2	
CO_3^{2-} (aq)	60.01	−677.14	−527.81	−56.9	
CCl_4 (l)	153.82	−135.44	−65.21	216.40	131.75
CS_2 (l)	76.14	+89.70	+65.27	151.34	75.7
HCN (g)	27.03	+135.1	+124.7	201.78	35.86
HCN (l)	27.03	+108.87	+124.97	112.84	70.63
CN^- (aq)	26.02	+150.6	+172.4	94.1	
Cesio					
Cs (s)	132.91	0	0	85.23	32.17
Cs (g)	132.91	+76.06	+49.12	175.60	20.79
Cs^+ (aq)	132.91	−258.28	−292.02	133.05	−10.5
Cloro					
Cl_2 (g)	70.91	0	0	223.07	33.91
Cl (g)	35.45	+121.68	+105.68	165.20	21.840
Cl^- (g)	35.45	−233.13			
Cl^- (aq)	35.45	−167.16	−131.23	56.5	−136.4
HCl (g)	36.46	−92.31	−95.30	186.91	29.12
HCl (aq)	36.46	−167.16	−131.23	56.5	−136.4
Cobre					
Cu (s)	63.54	0	0	33.150	24.44
Cu (g)	63.54	+338.32	+298.58	166.38	20.79
Cu^+ (aq)	63.54	+71.67	+49.98	40.6	
Cu^{2+} (aq)	63.54	+64.77	+65.49	−99.6	
Cu_2O (s)	143.08	−168.6	−146.0	93.14	63.64
CuO (s)	79.54	−157.3	−129.7	42.63	42.30
$CuSO_4$ (s)	159.60	−771.36	−661.8	109	100.0
$CuSO_4 \cdot H_2O$ (s)	177.62	−1085.8	−918.11	146.0	134
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (s)	249.68	−2279.7	−1879.7	300.4	280
Cromo					
Cr (s)	52.00	0	0	23.77	23.35
Cr (g)	52.00	+396.6	+351.8	174.50	20.79
CrO_4^{2-} (aq)	115.99	−881.15	−727.75	50.21	
$Cr_2O_7^{2-}$ (aq)	215.99	−1490.3	−1301.1	261.9	
Deuterio					
D_2 (g)	4.028	0	0	144.96	29.20
HD (g)	3.022	+0.318	−1.464	143.80	29.196
D_2O (g)	20.028	−249.20	−234.54	198.34	34.27
D_2O (l)	20.028	−294.60	−243.44	75.94	84.35
HDO (g)	19.022	−245.30	−233.11	199.51	33.81
HDO (l)	19.022	−289.89	−241.86	79.29	



Tabla 2.6 (Continuación)

	M/(g mol^{-1})	$\Delta_f H^{\ominus}$/(kJ mol^{-1})	$\Delta_f G^{\ominus}$/(kJ mol^{-1})	$S_m^{\ominus}$/(J K^{-1} mol^{-1})	$C_{p,m}^{\ominus}$/(J K^{-1} mol^{-1})
Estaño					
Sn (s, β)	118.69	0	0	51.55	26.99
Sn (g)	118.69	+302.1	+267.3	168.49	20.26
Sn^{2+} (aq)	118.69	−8.8	−27.2	−17	
SnO (s)	134.69	−285.8	−256.9	56.5	44.31
SnO_2 (s)	150.69	−580.7	−519.6	52.3	52.59
Flúor					
F_2 (g)	38.00	0	0	202.78	31.30
F (g)	19.00	+ 78.99	+61.91	158.75	22.74
F^- (aq)	19.00	−332.63	−278.79	−13.8	−106.7
HF (g)	20.01	−271.1	−273.2	173.78	29.13
Fósforo					
P (s, blanco)	30.97	0	0	41.09	23.840
P (g)	30.97	+314.64	+278.25	163.19	20.786
P_2 (g)	61.95	+144.3	+103.7	218.13	32.05
P_4 (g)	123.90	+58.91	+24.44	279.98	67.15
PH_3 (g)	34.00	+5.4	+13.4	210.23	37.11
PCl_3 (g)	137.33	−287.0	−267.8	311.78	71.84
PCl_3 (l)	137.33	−319.7	−272.3	217.1	
PCl_5 (g)	208.24	−374.9	−305.0	364.6	112.8
PCl_5 (s)	208.24	−443.5			
H_3PO_3 (s)	82.00	−964.4			
H_3PO_3 (aq)	82.00	−964.8			
H_3PO_4 (s)	94.97	−1279.0	−1119.1	110.50	106.06
H_3PO_4 (l)	94.97	−1266.9			
H_3PO_4 (aq)	94.97	−1277.4	−1018.7	−222	
PO_4^{3-} (aq)	94.97	−1277.4	−1018.7	−221.8	
P_4O_{10} (s)	283.89	−2984.0	−2697.0	228.86	211.71
P_4O_6 (s)	219.89	−1640.1			
Helio					
He (g)	4.003	0	0	126.15	20.786
Hidrógeno (ver también deuterio)					
H_2 (g)	2.016	0	0	130.684	28.824
H (g)	1.008	+217.97	+203.25	114.71	20.784
H^+ (aq)	1.008	0	0	0	0
H^+ (g)	1.008	+1536.20			
H_2O (l)	18.015	−285.83	−237.13	69.91	75.291
H_2O (g)	18.015	−241.82	−228.57	188.83	33.58
H_2O_2 (l)	34.015	−187.78	−120.35	109.6	89.1
Hierro					
Fe (s)	55.85	0	0	27.28	25.10
Fe (g)	55.85	+416.3	+370.7	180.49	25.68
Fe^{2+} (aq)	55.85	−89.1	−78.90	−137.7	
Fe^{3+} (aq)	55.85	−48.5	−4.7	−315.9	
Fe_3O_4 (s) (magnetita)	231.54	−1118.4	−1015.4	146.4	143.43
Fe_2O_3 (s) (hematites)	159.69	−824.2	−742.2	87.40	103.85
FeS (s, α)	87.91	−100.0	−100.4	60.29	50.54
FeS_2 (s)	119.98	−178.2	−166.9	52.93	62.17

⟹

Tabla 2.6 (Continuación)

	M/(g mol^{-1})	$\Delta_f H^\ominus$/(kJ mol^{-1})	$\Delta_f G^\ominus$/(kJ mol^{-1})	$S_m^\ominus$/(J K^{-1} mol^{-1})	$C_{p,m}^\ominus$/(J K^{-1} mol^{-1})
Kriptón					
Kr (g)	83.80	0	0	164.08	20.786
Litio					
Li (s)	6.94	0	0	29.12	24.77
Li (g)	6.94	+159.37	+126.66	138.77	20.79
Li^+ (aq)	6.94	−278.49	−293.31	13.4	68.6
Magnesio					
Mg (s)	24.31	0	0	32.68	24.89
Mg (g)	24.31	+147.70	+113.10	148.65	20.786
Mg^{2+} (aq)	24.31	−466.85	−454.8	−138.1	
MgO (s)	40.31	−601.70	−569.43	26.94	37.15
$MgCO_3$ (s)	84.32	−1095.8	−1012.1	65.7	75.52
$MgCl_2$ (s)	95.22	−641.32	−591.79	89.62	71.38
Mercurio					
Hg (l)	200.59	0	0	76.02	27.983
Hg (g)	200.59	+61.32	+31.82	174.96	20.786
Hg^{2+} (aq)	200.59	+171.1	+164.40	−32.2	
Hg_2^{2+} (aq)	401.18	+172.4	+153.52	84.5	
HgO (s)	216.59	−90.83	−58.54	70.29	44.06
Hg_2Cl_2 (s)	472.09	−265.22	−210.75	192.5	102
$HgCl_2$ (s)	271.50	−224.3	−178.6	146.0	
HgS (s, negro)	232.65	−53.6	−47.7	88.3	
Neón					
Ne (g)	20.18	0	0	146.33	20.786
Nitrógeno					
N_2 (g)	28.013	0	0	191.61	29.125
N (g)	14.007	+472.70	+455.56	153.30	20.786
NO (g)	30.01	+90.25	+86.55	210.76	29.844
N_2O (g)	44.01	+82.05	+104.20	219.85	38.45
NO_2 (g)	46.01	+33.18	+51.31	240.06	37.20
N_2O_4 (g)	92.01	+9.16	+97.89	304.29	77.28
N_2O_5 (s)	108.01	−43.1	+113.9	178.2	143.1
N_2O_5 (g)	108.01	+11.3	+115.1	355.7	84.5
HNO_3 (l)	63.01	−174.10	−80.71	155.60	109.87
HNO_3 (aq)	63.01	−207.36	−111.25	146.4	−86.6
NO_3^- (aq)	62.01	−205.0	−108.74	146.4	−86.6
NH_3 (g)	17.03	−46.11	−16.45	192.45	35.06
NH_3 (aq)	17.03	−80.29	−26.50	111.3	
NH_4^+ (aq)	18.04	−132.51	−79.31	113.4	79.9
NH_2OH (s)	33.03	−114.2			
HN_3 (l)	43.03	+264.0	+327.3	140.6	43.68
HN_3 (g)	43.03	+294.1	+328.1	238.97	98.87
N_2H_4 (l)	32.05	+50.63	+149.43	121.21	139.3
NH_4NO_3 (s)	80.04	−365.56	−183.87	151.08	84.1
NH_4Cl (s)	53.49	−314.43	−202.87	94.6	
Oro					
Au (s)	196.97	0	0	47.40	25.42
Au (g)	196.97	+366.1	+362.3	180.50	20.79



Tabla 2.6 (Continuación)

	M/(g mol^{-1})	$\Delta_f H^\ominus$/(kJ mol^{-1})	$\Delta_f G^\ominus$/(kJ mol^{-1})	$S_m^\ominus$/(J K^{-1} mol^{-1})	$C_{p,m}^\ominus$/(J K^{-1} mol^{-1})
Oxígeno					
O_2 (g)	31.999	0	0	205.138	29.355
O (g)	15.999	+249.17	+231.73	161.06	21.912
O_3 (g)	47.998	+142.7	+163.2	238.93	39.20
OH^- (aq)	17.007	−229.99	−157.24	−10.75	−148.5
Plata					
Ag (s)	107.87	0	0	42.55	25.351
Ag (g)	107.87	+284.55	+245.65	173.00	20.79
Ag^+ (aq)	107.87	+105.58	+77.11	72.68	21.8
AgBr (s)	187.78	−100.37	−96.90	107.1	52.38
AgCl (s)	143.32	−127.07	−109.79	96.2	50.79
Ag_2O (s)	231.74	−31.05	−11.20	121.3	65.86
$AgNO_3$ (s)	169.88	−129.39	−33.41	140.92	93.05
Plomo					
Pb (s)	207.19	0	0	64.81	26.44
Pb (g)	207.19	+195.0	+161.9	175.37	20.79
Pb^{2+} (aq)	207.19	−1.7	−24.43	10.5	
PbO (s, amarillo)	223.19	−217.32	−187.89	68.70	45.77
PbO (s, rojo)	223.19	−218.99	−188.93	66.5	45.81
PbO_2 (s)	239.19	−277.4	−217.33	68.6	64.64
Potasio					
K (s)	39.10	0	0	64.18	29.58
K (g)	39.10	+89.24	+60.59	160.336	20.786
K^+ (g)	39.10	+514.26			
K^+ (aq)	39.10	−252.38	−283.27	102.5	21.8
KOH (s)	56.11	−424.76	−379.08	78.9	64.9
KF (s)	58.10	−576.27	−537.75	66.57	49.04
KCl (s)	74.56	−436.75	−409.14	82.59	51.30
KBr (s)	119.01	−393.80	−380.66	95.90	52.30
KI (s)	166.01	−327.90	−324.89	106.32	52.93
Sicilio					
Si (s)	28.09	0	0	18.83	20.00
Si (g)	28.09	+455.6	+411.3	167.97	22.25
SiO_2 (s, α)	60.09	−910.94	−856.64	41.84	44.43
Sodio					
Na (s)	22.99	0	0	51.21	28.24
Na (g)	22.99	+107.32	+76.76	153.71	20.79
Na^+ (aq)	22.99	−240.12	−261.91	59.0	46.4
NaOH (s)	40.00	−425.61	−379.49	64.46	59.54
NaCl (s)	58.44	−411.15	−384.14	72.13	50.50
NaBr (s)	102.90	−361.06	−348.98	86.82	51.38
NaI (s)	149.89	−287.78	−286.06	98.53	52.09
Xenón					
Xe (g)	131.30	0	0	169.68	20.786

⟹

Tabla 2.6 (Continuación)

	M/(g mol^{-1})	$\Delta_f H^{\ominus}$/(kJ mol^{-1})	$\Delta_f G^{\ominus}$/(kJ mol^{-1})	$S_m^{\ominus}$/(J K^{-1} mol^{-1})	$C_{p,m}^{\ominus}$/(J K^{-1} mol^{-1})
Yodo					
I_2 (s)	253.81	0	0	116.135	54.44
I_2 (g)	253.81	+62.44	+19.33	260.69	36.90
I (g)	126.90	+106.84	+70.25	180.79	20.786
I^- (aq)	126.90	−55.19	−51.57	111.3	−142.3
HI (g)	127.91	+26.48	+1.70	206.59	29.158
Zinc					
Zn (s)	65.37	0	0	41.63	25.40
Zn (g)	65.37	+130.73	+95.14	160.98	20.79
Zn^{2+} (aq)	65.37	−153.89	−147.06	−112.1	46
ZnO (s)	81.37	−348.28	−318.30	43.64	40.25

Fuente: NBS.

Información termodinámica suplementaria

Tabla 2.6a Entalpías de red, $\Delta_R H^{\ominus}$ /(kJ mol^{-1})

	F	Cl	Br	I
Haluros				
Li	1037	852	815	761
Na	926	787	752	705
K	821	717	689	649
Rb	789	695	668	632
Cs	750	676	654	620
Ag	969	912	900	886
Be		3017		
Mg		2524		
Ca		2255		
Sr		2153		
Óxidos				
MgO 3850	CaO 3461	SrO 3283	BaO 3114	
Sulfuros				
MgS 3406	CaS 3119	SrS 2974	BaS 2832	

Las entradas corresponden al proceso MX (s) → M^+ (g) + X^- (g).
Datos: principalmente D. Cubicciotti, *J. Chem. Phys.* 31, 1646 (1959).

Tabla 2.6b Entalpías de hidratación estándar a dilución infinita, $\Delta_{hid} H^{\ominus}$/(kJ mol^{-1})

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
F^-	−1026	−911	−828	−806	−782
Cl^-	−884	−783	−685	−664	−640
Br^-	−856	−742	−658	−637	−613
I^-	−815	−701	−617	−596	−572

Las entradas corresponden al proceso X^+ (g) + Y^- (g) → X^+ (aq) + Y^- (aq).
Datos: principalmente J.O'M. Bockris y A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, vol. 1. Plenum Press, New York (1970).

Tabla 2.6c Entalpías de hidratación estándar iónicas, $\Delta_{hid}H^{\ominus}/(kJ\ mol^{-1})$ a 298 K

Cationes						Aniones							
H^+	(−1090)	Ag^+	−464	Mg^2	−1920	OH^-	−460						
Li^+	−520	NH_4^+	−301	Ca^{2+}	−1650	F^-	−506	Cl^-	−364	Br^-	−337	I^-	−296
Na^+	−405			Sr^{2+}	−1480								
K^+	−321			Ba^{2+}	−1360								
Rb^+	−300			Fe^{2+}	−1950								
Cs^+	−277			Cu^{2+}	−2100								
				Zn^{2+}	−2050								
				Al^{3+}	−4690								
				Fe^{3+}	−4430								

Las entradas corresponden al proceso $X^{\pm}(g) \rightarrow X^{\pm}(aq)$ referido a $H^+(g) \rightarrow H^+(aq)$; $\Delta H^{\ominus} = -1090$ kJ mol⁻¹.
Datos: principalmente J.O'M. Bockris y A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, vol. 1. Plenum Press, New York (1970).

Tabla 2.7 Grupos termoquímicos Benson

Grupo	$\Delta_f H^{\ominus}/(kJ\ mol^{-1})$	$S_m^{\ominus}/(J\ K^{-1}\ mol^{-1})$	$C_{p,m}^{\ominus}/(J\ K^{-1}\ mol^{-1})$
$C(H)_3(C)$	−42.17	127.2	25.9
$C(H)_2(C)_2$	−20.7	39.4	22.8
$C(H)(C)_3$	−6.19	−50.50	18.7
$C(C)_4$	+8.16	−146.9	18.2
$C(Cl)(H)_2(C)$	−65.7	158	37
$C(Br)(H)_2(C)$	−22	169	38
$C(I)(H)_2(C)$	+37		
$C(Cl)(H)(C)_2$	−60.2	74.1	36
$C(Br)(H)(C)_2$	−9.6	84.9	
$C(Cl)(H)(C)_3$	−53.1	−32	36
$C(Br)(H)(C)_3$		−18	39
$C(Cl)_3(C)$		210	66.1
$[O—(C)(H)] + [C—(O)(H)_3]$	−48.1	59.5	10.5
$[O—(C)(C)] + 2[C—(O)(H)_3]$	−45.3	69.4	15.7
$[C—(O)(C)(H)_2] + 2[C—(O)(H)_3]$	+2.0	−20.4	−1.1

Datos: S.W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, McGraw-Hill, New York (1976).

Tabla 3.1 Coeficiente de dilatación cúbica, α, y coeficiente de compresibilidad isotérmico, κ_T

	$\alpha/(10^{-4}\ K^{-1})$	$\kappa_T/(10^{-6}\ atm^{-1})$
Líquidos		
Agua	2.1	49.6
Benceno	12.4	92.1
Etanol	11.2	76.8
Mercurio	1.82	38.7
Tetracloruro de carbono	12.4	90.5
Sólidos		
Cobre	0.501	0.735
Diamante	0.030	0.187
Hierro	0.354	0.589
Plomo	0.861	2.21

Los valores están referidos a 20 °C.
Datos: AIP (α), KL (κ_T).

Tabla 3.2 Temperaturas de inversión, puntos de fusión y ebullición normales y coeficientes de Joule-Thomson a 1 atm y 298 K

	T_I/K	T_f/K	T_{eb}/K	$\mu_{JT}/(K\ atm^{-1})$
Aire	603			0.189 a 50°C
Argón	723	83.8	87.3	
Dióxido de carbono	1500	194.7s		1.11 a 300 K
Helio	40		4.22	−0.062
Hidrógeno	202	14.0	20.3	−0.03
Kriptón	1090	116.6	120.8	
Metano	968	90.6	111.6	
Neón	231	24.5	27.1	
Nitrógeno	621	63.3	77.4	0.27
Oxígeno	764	54.8	90.2	0.31

s: sublima
Datos: AIP, JL y M.W. Zemansky, *Heat and thermodynamics*, McGraw-Hill, New York (1957).

Tabla 4.1 Entropías estándar (y temperaturas) de transición de fase a 1 atm, $\Delta_{trs}S^{\ominus}/(J\ K^{-1}\ mol^{-1})$

	Fusión (a T_f)	Vaporización (a T_{eb})
Ar	14.17 (a 83.8 K)	74.53 (a 87.3 K)
Br_2	39.76 (a 265.9 K)	88.61 (a 332.4 K)
C_6H_6	38.00 (a 278.6 K)	87.19 (a 353.2 K)
CH_3COOH	40.4 (a 289.8 K)	61.9 (a 391.4 K)
CH_3OH	18.03 (a 175.2 K)	104.6 (a 337.2 K)
Cl_2	37.22 (a 172.1 K)	85.38 (a 239.0 K)
H_2	8.38 (a 14.0 K)	44.96 (a 20.38 K)
H_2O	22.00 (a 273.2 K)	109.0 (a 373.2 K)
H_2S	12.67 (a 187.6 K)	87.75 (a 212.0 K)
He	4.8 (a 1.8 K y 30 bar)	19.9 (a 4.22 K)
N_2	11.39 (a 63.2 K)	75.22 (a 77.4 K)
NH_3	28.93 (a 195.4 K)	97.41 (a 239.73 K)
O_2	8.17 (a 54.4 K)	75.63 (a 90.2 K)

Datos: AIP.

Tabla 4.2 Entropías de vaporización estándar de líquidos en su punto de ebullición normal

	$\Delta_{vap}H^{\ominus}/(kJ\ mol^{-1})$	$\theta_{eb}/°C$	$\Delta_{vap}S^{\ominus}/(J\ K^{-1}\ mol^{-1})$
Agua	40.7	100.0	+109.1
Benceno	30.8	80.1	+87.2
Ciclohexano	30.1	80.7	+85.1
Decano	38.75	174	+86.7
Dimetiléter	21.51	−23	+86
Disulfuro de carbono	26.74	46.25	+83.7
Etanol	38.6	78.3	+110.0
Mercurio	59.3	356.6	+94.2
Metano	8.18	−161.5	+73.2
Metanol	35.21	65.0	+104.1
Sulfuro de hidrógeno	18.7	−60.4	+87.9
Tetracloruro de carbono	30.00	76.7	+85.8

Datos: JL.

Tabla 4.3 Entropías estándar del Tercer Principio a 298 K: ver Tablas 2.5 y 2.6

Tabla 4.4 Energías de Gibbs de formación estándar a 298 K: ver Tablas 2.5 y 2.6

Tabla 5.2 Coeficiente de fugacidad del nitrógeno a 273 K

p/atm	ϕ	p/atm	ϕ
1	0.99955	300	1.0055
10	0.9956	400	1.062
50	0.9812	600	1.239
100	0.9703	800	1.495
150	0.9672	1000	1.839
200	0.9721		

Datos: LR.

Tabla 6.1 Tensiones superficiales de líquidos a 293 K

	$\gamma/(\mathrm{mN\ m^{-1}})$
Agua	72.75
	72.0 a 25°C
	58.0 a 100°C
Benceno	28.88
Etanol	22.8
Hexano	18.4
Mercurio	472
Metanol	22.6
Tetracloruro de carbono	27.0

Datos: KL.

Tabla 7.1 Constantes de la ley de Henry para gases a 298 K, K/Torr

	Agua	Benceno
CH_4	3.14×10^5	4.27×10^5
CO_2	1.25×10^6	8.57×10^4
H_2	5.34×10^7	2.75×10^6
N_2	6.51×10^7	1.79×10^6
O_2	3.30×10^7	

Datos: F. Daniels y R.A. Alberty, *Physical Chemistry*, Wiley, New York (1980).

Tabla 7.2 Constantes crioscópicas y ebulloscópicas

	$K_f/(\mathrm{K\ kg\ mol^{-1}})$	$K_{eb}/(\mathrm{K\ kg\ mol^{-1}})$
Ácido acético	3.90	3.07
Agua	1.86	0.51
Alcanfor	40	
Benceno	5.12	2.53
Fenol	7.27	3.04
Naftaleno	6.94	5.8
Disulfuro de carbono	3.8	2.37
Tetracloruro de carbono	30	4.95

Datos: KL.

Tabla 9.1 Constantes de acidez de disoluciones acuosas a 298 K. (a) En orden de carácter ácido

Ácido	HA	A^-	K_a	pK_a
Yodhídrico	HI	I^-	10^{11}	-11
Perclórico	$HClO_4$	ClO_4^-	10^{10}	-10
Bromhídrico	HBr	Br^-	10^9	-9
Clorhídrico	HCl	Cl^-	10^7	-7
Sulfúrico	H_2SO_4	HSO_4^-	10^2	-2
Ion hidronio	H_3O^+	H_2O	1	0.0
Oxálico	$(COOH)_2$	$HOOCCO_2^-$	5.9×10^{-2}	1.23
Sulfuroso	H_2SO_3	HSO_3^-	1.5×10^{-2}	1.81
Ion hidrogenosulfato	HSO_4^-	SO_4^{2-}	1.2×10^{-2}	1.92
Fosfórico	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	7.5×10^{-3}	2.12
Fluorhídrico	HF	F^-	3.5×10^{-4}	3.45
Fórmico	$HCOOH$	HCO_2^-	1.8×10^{-4}	3.75
Láctico	$CH_3CH(OH)COOH$	$CH_3CH(OH)CO_2^-$	1.4×10^{-4}	3.86
Ion hidrogenoxalato	$HOOCCO_2^-$	$(CO_2)_2^{2-}$	6.5×10^{-5}	4.19
Ion anilinio	$C_6H_5NH_3^+$	$C_6H_5NH_2$	2.3×10^{-5}	4.63
Acético (etanoico)	CH_3COOH	$CH_3CO_2^-$	1.8×10^{-5}	4.75
Butanoico	C_3H_7COOH	$C_3H_7CO_2^-$	1.5×10^{-5}	4.82
Propanoico	C_2H_5COOH	$C_2H_5CO_2^-$	1.4×10^{-5}	4.87
Ion piridinio	$HC_5H_5N^+$	C_5H_5N	5.6×10^{-6}	5.25
Carbónico	H_2CO_3	HCO_3^-	4.3×10^{-7}	6.37
Sulfuro de hidrógeno	H_2S	HS^-	9.1×10^{-8}	7.04
Ion dihidrogenofosfato	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	6.2×10^{-8}	7.21
Hipocloroso	$HClO$	ClO^-	3.0×10^{-8}	7.53
Ion hidrazinio	$NH_2NH_3^+$	NH_2NH_2	5.9×10^{-9}	8.23
Hipobromoso	$HBrO$	BrO^-	2.0×10^{-9}	8.69
Bórico	$B(OH)_3$	$B(OH)_4^-$	7.2×10^{-10}	9.14
Ion amonio	NH_4^+	NH_3	5.6×10^{-10}	9.25
Cianuro de hidrógeno	HCN	CN^-	4.9×10^{-10}	9.31
Ion glicinio	NH_2CH_2COOH	$NH_2CH_2CO_2^-$	1.7×10^{-10}	9.78
Ion trimetilamonio	$(CH_3)_3NH^+$	$(CH_3)_3N$	1.6×10^{-10}	9.81
Fenol	C_6H_5OH	$C_6H_5O^-$	1.3×10^{-10}	9.89
Ion hidrogenocarbonato	HCO_3^-	CO_3^{2-}	5.6×10^{-11}	10.25
Hipoyodoso	HIO	IO^-	2.3×10^{-11}	10.64
Ion metilamonio	$CH_3NH^+{}_3$	CH_3NH_2	2.2×10^{-11}	10.66
Ion dimetilamonio	$(CH_3)_2NH_2^+$	$(CH_3)_2NH$	1.9×10^{-11}	10.73
Ion trietilamonio	$(C_2H_5)_3NH^+$	$(C_2H_5)_3N$	1.7×10^{-11}	10.76
Ion etilamonio	$C_2H_5NH_3^+$	$C_2H_5NH_2$	1.6×10^{-11}	10.81
Ion dietilamonio	$(C_2H_5)_2NH_2^+$	$(C_2H_5)_2NH$	1.0×10^{-11}	10.99
Ion hidrogenoarseniato	$HAsO_4^{2-}$	AsO_4^{3-}	3.0×10^{-12}	11.53
Ion hidrogenosulfuro	HS^-	S^{2-}	1.1×10^{-12}	11.96
Ion hidrogenofosfato	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	2.2×10^{-13}	12.67

Datos: principalmente HCP.

Tabla 9.1 Constantes de acidez de disoluciones acuosas a 298 K. (b) En orden alfabético del ácido

Ácido	HA	A^-	K_a	pK_a
Acético (etanoico)	CH_3COOH	$CH_3CO_2^-$	1.8×10^{-5}	4.75
Ion amonio	NH_4^+	NH_3	5.6×10^{-10}	9.25
Ion anilinio	$C_6H_5NH_3^+$	$C_6H_5NH_2$	2.3×10^{-5}	4.63
Bórico	$B(OH)_3$	$B(OH)_4^-$	7.2×10^{-10}	9.14
Bromhídrico	HBr	Br^-	10^9	-9
Butanoico	C_3H_7COOH	$C_3H_7CO_2^-$	1.5×10^{-5}	4.82
Carbónico	H_2CO_3	HCO_3^-	4.3×10^{-7}	6.37
Cianuro de hidrógeno	HCN	CN^-	4.9×10^{-10}	9.31
Clorhídrico	HCl	Cl^-	10^7	-7
Ion dietilamonio	$(C_2H_5)_2NH_2^+$	$(C_2H_5)_2NH$	1.0×10^{-11}	10.99
Ion dihidrogenofosfato	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	6.2×10^{-8}	7.21
Ion dimetilamonio	$(CH_3)_2NH_2^+$	$(CH_3)_2NH$	1.9×10^{-11}	10.73
Ion etilamonio	$C_2H_5NH_3^+$	$C_2H_5NH_2$	1.6×10^{-11}	10.81
Fenol	C_6H_5OH	$C_6H_5O^-$	1.3×10^{-10}	9.89
Fluorhídrico	HF	F^-	3.5×10^{-4}	3.45
Fórmico	$HCOOH$	HCO_2^-	1.8×10^{-4}	3.75
Fosfórico	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	7.5×10^{-3}	2.12
Ion glicinio	NH_2CH_2COOH	$NH_2CH_2CO_2^-$	1.7×10^{-10}	9.78
Ion hidrazinio	$NH_2NH_3^+$	NH_2NH_2	5.9×10^{-9}	8.23
Ion hidrogenoarseniato	$HAsO_4^{2-}$	AsO_4^{3-}	3.0×10^{-12}	11.53
Ion hidrogenocarbonato	HCO_3^-	CO_3^{2-}	4.8×10^{-11}	10.32
Ion hidrogenofosfato	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	2.2×10^{-13}	12.67
Ion hidrogenoxalato	$HOOCCO_2^-$	$(CO_2)_2^{2-}$	6.5×10^{-5}	4.19
Ion hidrogenosulfato	HSO_4^-	SO_4^{2-}	1.2×10^{-2}	1.92
Ion hidrogenosulfuro	HS^-	S^{2-}	1.1×10^{-12}	11.96
Ion hidronio	H_3O^+	H_2O	1	0.0
Hipobromoso	$HBrO$	BrO^-	2.0×10^{-9}	8.69
Hipocloroso	$HClO$	ClO^-	3.0×10^{-8}	7.53
Hipoyodoso	HIO	IO^-	2.3×10^{-11}	10.64
Láctico	$CH_3CH(OH)COOH$	$CH_3CH(OH)CO_2^-$	1.4×10^{-4}	3.86
Ion metilamonio	$CH_3NH_3^+$	CH_3NH_2	2.2×10^{-11}	10.66
Oxálico	$(COOH)_2$	$HOOCCO_2^-$	5.9×10^{-2}	1.23
Perclórico	$HClO_4$	ClO_4^-	10^{10}	-10
Ion piridinio	$HC_5H_5N^+$	C_5H_5N	5.6×10^{-6}	5.25
Propanoico	C_2H_5COOH	$C_2H_5CO_2^-$	1.4×10^{-5}	4.87
Sulfúrico	H_2SO_4	HSO_4^-	10^2	-2
Sulfuro de hidrógeno	H_2S	HS^-	9.1×10^{-8}	7.04
Sulfuroso	H_2SO_3	HSO_3^-	1.5×10^{-2}	1.81
Ion trietilamonio	$(C_2H_5)_3NH^+$	$(C_2H_5)_3N$	1.7×10^{-11}	10.76
Ion trimetilamonio	$(CH_3)_3NH^+$	$(CH_3)_3N$	1.6×10^{-10}	9.81
Yodhídrico	HI	I^-	10^{11}	-11

Tabla 10.1 Magnitudes termodinámicas estándar de iones en disolución a 298 K: ver Tabla 2.6

Tabla 10.2 Permitividades relativas (constantes dieléctricas) a 298 K

Moléculas no polares		Moléculas polares	
Metano (a −173°C)	1.70	Agua	78.54 80.37 a 20°C
Tetracloruro de carbono	2.228	Amoniaco	16.9 22.4 a −33°C
Ciclohexano	2.015	Sulfuro de hidrógeno	9.26 a −85°C
Benceno	2.274		
		Metanol	32.63
		Etanol	24.30
		Nitrobenceno	34.82

Datos: HCP.

Tabla 10.3 Entropías molares estándar de iones en disolución acuosa a 298 K. Ver Tabla 2.6

Tabla 10.5 Coeficientes de actividad medios en agua a 298 K

$b/b^{\ominus}$	HCl	KCl	$CaCl_2$	H_2SO_4	$LaCl_3$	$In_2(SO_4)_3$
0.001	0.966	0.966	0.888	0.830	0.790	
0.005	0.929	0.927	0.789	0.639	0.636	0.16
0.01	0.905	0.902	0.732	0.544	0.560	0.11
0.05	0.830	0.816	0.584	0.340	0.388	0.035
0.10	0.798	0.770	0.524	0.266	0.356	0.025
0.50	0.769	0.652	0.510	0.155	0.303	0.014
1.00	0.811	0.607	0.725	0.131	0.387	
2.00	1.011	0.577	1.554	0.125	0.954	

Datos: RS, HCP y S. Glasstone, *Introduction to electrochemistry.* Van Nostrand (1942).

Tabla 10.7 Potenciales estándar a 298 K. (a) En orden electroquímico

Semi-reacción de reducción	$E^{\ominus}$/V
Fuertemente oxidantes	
$H_4XeO_6 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow XeO_3 + 3H_2O$	+3.0
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2.87
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	+2.07
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	+2.05
$Ag^{2+} + e^- \rightarrow Ag^+$	+1.98
$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$	+1.81
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.78
$Au^+ + e^- \rightarrow Au$	+1.69
$Pb^{4+} + 2e^- \rightarrow Pb^{2+}$	+1.67
$2HClO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cl_2 + 2H_2O$	+1.63
$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$	+1.61
$2HBrO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Br_2 + 2H_2O$	+1.60
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.51
$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$	+1.51
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	+1.40
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1.36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33
$O_3 + H_2O + 2e^- \rightarrow O_2 + 2OH^-$	+1.24
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.23
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow ClO_3^- + H_2O$	+1.23
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+1.23
$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+1.09
$Pu^{4+} + e^- \rightarrow Pu^{3+}$	+0.97
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$	+0.96
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}$	+0.92
$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^-$	+0.89
$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$	+0.86
$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$	+0.80
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0.80
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2Hg$	+0.79
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0.77
$BrO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Br^- + 2OH^-$	+0.76
$Hg_2SO_4 + 2e^- \rightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$	+0.62
$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	+0.60
$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	+0.56
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	+0.54
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	+0.52
$I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$	+0.53
$NiOOH + H_2O + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$	+0.49
$Ag_2CrO_4 + 2e^- \rightarrow 2Ag + CrO_4^{2-}$	+0.45
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	+0.40
$ClO_4^- + H_2O + 2e^- \rightarrow ClO_3^- + 2OH^-$	+0.36
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0.36
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0.34
$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$	+0.27
$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	+0.22
$Bi^{3+} + 3e^- \rightarrow Bi$	+0.20
$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	+0.16
$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$	+0.15
$AgBr + e^- \rightarrow Ag + Br^-$	+0.07
$Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$	0.00
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0, por definición
$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$	−0.04
$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	−0.08
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	−0.13
$In^+ + e^- \rightarrow In$	−0.14
$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	−0.14
$AgI + e^- \rightarrow Ag + I^-$	−0.15
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	−0.23
$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$	−0.28
$In^{3+} + 3e^- \rightarrow In$	−0.34
$Tl^+ + e^- \rightarrow Tl$	−0.34
$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	−0.36
$Ti^{3+} + e^- \rightarrow Ti^{2+}$	−0.37
$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	−0.40
$In^{2+} + e^- \rightarrow In^+$	−0.40
$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	−0.41
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	−0.44
$In^{3+} + 2e^- \rightarrow In^+$	−0.44
$S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$	−0.48
$In^{3+} + e^- \rightarrow In^{2+}$	−0.49
$U^{4+} + e^- \rightarrow U^{3+}$	−0.61
$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	−0.74
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	−0.76
$Cd(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Cd + 2OH^-$	−0.81
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	−0.83
$Cr^{2+} + 2e^- \rightarrow Cr$	−0.91
$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	−1.18
$V^{2+} + 2e^- \rightarrow V$	−1.19
$Ti^{2+} + 2e^- \rightarrow Ti$	−1.63
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	−1.66
$U^{3+} + 3e^- \rightarrow U$	−1.79
$Sc^{3+} + 3e^- \rightarrow Sc$	−2.09
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	−2.36
$Ce^{3+} + 3e^- \rightarrow Ce$	−2.48
$La^{3+} + 3e^- \rightarrow La$	−2.52
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	−2.71
$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	−2.87
$Sr^{2+} + 2e^- \rightarrow Sr$	−2.89
$Ba^{2+} + 2e^- \rightarrow Ba$	−2.91
$Ra^{2+} + 2e^- \rightarrow Ra$	−2.92
$Cs^+ + e^- \rightarrow Cs$	−2.92
$Rb^+ + e^- \rightarrow Rb$	−2.93
$K^+ + e^- \rightarrow K$	−2.93
$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	−3.05

Tabla 10.7 Potenciales estándar a 298 K. (b) En orden alfabético

Semi-reacción de reducción	$E^{\ominus}/V$	Semi-reacción de reducción	$E^{\ominus}/V$
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0.80	$I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$	+0.53
$Ag^{2+} + e^- \rightarrow Ag^+$	+1.98	$In^+ + e^- \rightarrow In$	-0.14
$AgBr + e^- \rightarrow Ag + Br^-$	+0.0713	$In^{2+} + e^- \rightarrow In^+$	-0.40
$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	+0.22	$In^{3+} + 2e^- \rightarrow In^+$	-0.44
$Ag_2CrO_4 + 2e^- \rightarrow 2Ag + CrO_4^{2-}$	+0.45	$In^{3+} + 3e^- \rightarrow In$	-0.34
$AgF + e^- \rightarrow Ag + F^-$	+0.78	$In^{3+} + e^- \rightarrow In^{2+}$	-0.49
$AgI + e^- \rightarrow Ag + I^-$	-0.15	$K^+ + e^- \rightarrow K$	-2.93
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1.66	$La^{3+} + 3e^- \rightarrow La$	-2.52
$Au^+ + e^- \rightarrow Au$	+1.69	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3.05
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	+1.40	$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2.36
$Ba^{2+} + 2e^- \rightarrow Ba$	-2.91	$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	-1.18
$Be^{2+} + 2e^- \rightarrow Be$	-1.85	$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$	+1.51
$Bi^{3+} + 3e^- \rightarrow Bi$	+0.20	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+1.23
$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+1.09	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.51
$BrO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Br^- + 2OH^-$	+0.76	$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	+0.56
$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	-2.87	$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	+0.60
$Cd(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Cd + 2OH^-$	-0.81	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2.71
$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	-0.40	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0.23
$Ce^{3+} + 3e^- \rightarrow Ce$	-2.48	$NiOOH + H_2O + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$	+0.49
$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$	+1.61	$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$	-0.80
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1.36	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$	+0.96
$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^-$	+0.89	$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightarrow NO_2^- + 2OH^-$	+0.10
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow ClO_3^- + H_2O$	+1.23	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	+0.40
$ClO_4^- + H_2O + 2e^- \rightarrow ClO_3^- + 2OH^-$	+0.36	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.23
$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$	-0.28	$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$	-0.56
$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$	+1.81	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	-0.08
$Cr^{2+} + 2e^- \rightarrow Cr$	-0.91	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	+2.07
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33	$O_3 + H_2O + 2e^- \rightarrow O_2 + 2OH^-$	+1.24
$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	-0.74	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0.13
$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	-0.41	$Pb^{4+} + 2e^- \rightarrow Pb^{2+}$	+1.67
$Cs^+ + e^- \rightarrow Cs$	-2.92	$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	-0.36
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	+0.52	$Pt^{2+} + 2e^- \rightarrow Pt$	+1.20
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0.34	$Pu^{4+} + e^- \rightarrow Pu^{3+}$	+0.97
$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	+0.16	$Ra^{2+} + 2e^- \rightarrow Ra$	-2.92
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2.87	$Rb^+ + e^- \rightarrow Rb$	-2.93
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0.44	$S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$	-0.48
$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$	-0.04	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	+2.05
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0.77	$Sc^{3+} + 3e^- \rightarrow Sc$	-2.09
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0.36	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0.14
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0, por definición	$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$	+0.15
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	-0.83	$Sr^{2+} + 2e^- \rightarrow Sr$	-2.89
$2HBrO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Br_2 + 2H_2O$	+1.60	$Ti^{2+} + 2e^- \rightarrow Ti$	-1.63
$2HClO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cl_2 + 2H_2O$	+1.63	$Ti^{3+} + e^- \rightarrow Ti^{2+}$	-0.37
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.78	$Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$	0.00
$H_4XeO_6 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow XeO_3 + 3H_2O$	+3.0	$Tl^+ + e^- \rightarrow Tl$	-0.34
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2Hg$	+0.7	$U^{3+} + 3e^- \rightarrow U$	-1.79
$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$	+0.2	$U^{4+} + e^- \rightarrow U^{3+}$	-0.61
$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$	+0.86	$V^{2+} + 2e^- \rightarrow V$	-1.19
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}$	+0.92	$V^{3+} + e^- \rightarrow V^{2+}$	-0.26
$Hg_2SO_4 + 2e^- \rightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$	+0.62	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.76
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	+0.54		

Tabla 12.2 La función error

z	erf z	z	erf z
0	0	0.45	0.475 48
0. 01	0.011 28	0.50	0.520 50
0.02	0.022 56	0.55	0.563 32
0.03	0.033 84	0.60	0.603 86
0.04	0.045 11	0.65	0.642 03
0.05	0.056 37	0.70	0.677 80
0.06	0.067 62	0.75	0.711 16
0.07	0.078 86	0.80	0.742 10
0.08	0.090 08	0.85	0.770 67
0.09	0.101 28	0.90	0.796 91
0.10	0.112 46	0.95	0.820 89
0.15	0.168 00	1.00	0.842 70
0.20	0.222 70	1.20	0.910 31
0.25	0.276 32	1.40	0.952 28
0.30	0.328 63	1.60	0.976 35
0.35	0.379 38	1.80	0.989 09
0.40	0.428 39	2.00	0.995 32

Datos: AS.

Tabla 13.3 Constantes de apantallamiento atómicas; valores de $Z_{ef} = Z - \sigma$ para átomos neutros en su estado fundamental

	H							He
1*s*	1							1.6875
	Li	Be	B	C	N	P	F	Ne
1*s*	2.6906	3.6848	4.6795	5.6727	6.6651	7.6579	8.6501	9.6421
2*s*	1.2792	1.9120	2.5762	3.2166	3.8474	4.4916	5.1276	5.7584
2*p*			2.4214	3.1358	3.8340	4.4532	5.1000	5.7584
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
1*s*	10.6259	11.6089	11910	13.5754	14.5578	15.5409	16.5239	17.5075
2*s*	6.5714	7.3920	8.2136	9.0200	9.8250	10.6288	11.4304	12.2304
2*p*	6.8018	7.8258	8.9634	9.9450	10.9612	11.9770	12.9932	14.0082
3*s*	2.5074	3.3075	4.1172	4.9032	5.6418	6.3669	7.0683	7.7568
3*p*			4.0656	4.2852	4.8864	5.4819	6.1161	6.7641

Datos: E. Clementi y D.L. Raimondi, *Atomic screening constants from SCF functions.* IBM Res. Note NJ-27 (1963).

Tabla 13.4 Energías de ionización, $I_i/(\mathrm{kJ\ mol^{-1}})$

H 1312.0							He 2372.3 5250.4
Li 513.3 7298.0	Be 899.4 1757.1	B 800.6 2427	C 1086.2 2352	N 1402.3 2856.1	O 1313.9 3388.2	F 1681 3374	Ne 2080.6 3952.2
Na 495.8 4562.4	Mg 737.7 1450.7	Al 577.4 1816.6 2744.6	Si 786.5 1577.1	P 1011.7 1903.2 2912	S 999.6 2251	Cl 1251.1 2297	Ar 1520.4 2665.2
K 418.8 3051.4	Ca 589.7 1145	Ga 578.8 1979 2963	Ge 762.1 1537 2735	As 947.0 1798	Se 940.9 2044	Br 1139.9 2104	Kr 1350.7 2350
Rb 403.0 2632	Sr 549.5 1064.2	In 558.3 1820.6 2704	Sn 708.6 1411.8 2943.0	Sb 833.7 1794 2443	Te 869.2 1795	I 1008.4 1845.9	Xe 1170.4 2046
Cs 375.5 2420	Ba 502.8 965.1	Tl 589.3 1971.0 2878	Pb 715.5 1450.4 3081.5	Bi 703.2 1610 2466	Po 812	At 930	Rn 1037

Datos: E.

Tabla 13.5 Afinidades electrónicas, $E_{ae}/(\mathrm{kJ\ mol^{-1}})$

H 72.8							He −21
Li 59.8	Be ≤ 0	B 23	C 122.5	N −7	O 141 −844	F 322	Ne −29
Na 52.9	Mg ≤ 0	Al 44	Si 133.6	P 71.7	S 200.4 −532	Cl 348.7	Ar −35
K 48.3	Ca 2.37	Ga 36	Ge 116	As 77	Se 195.0	Br 324.5	Kr −39
Rb 46.9	Sr 5.03	In 34	Sn 121	Sb 101	Te 190.2	I 295.3	Xe −41
Cs 45.5	Ba 13.95	Tl 30	Pb 35.2	Bi 101	Po 186	At 270	Rn −41

Datos: E.

Tabla 14.2 Longitudes de enlace, R_e/pm

(a) Longitudes de enlace en moléculas específicas

Br_2	228.3
Cl_2	198.75
CO	112.81
F_2	141.78
H_2^+	106
H_2	74.138
HBr	141.44
HCl	127.45
HF	91.680
HI	160.92
N_2	109.76
O_2	120.75

(b) Longitudes de enlace medias a partir de radios covalentes*

H 37			
C 77(1)	N 74(1)	O 66(1)	F 64
67(2)	65(2)	57(2)	
60(3)			
Si 118	P 110	S 104(1)	Cl 99
		95(2)	
Ge 122	As 121	Se 104	Br 114
	Sb 141	Te 137	I 133

* Los valores son para enlaces simples, excepto cuando se indica lo contrario (valores entre paréntesis). La longitud de un enlace covalente A-B (de un determinado orden) es la suma de los correspondientes radios covalentes.

Tabla 14.3a Entalpías de disociación de enlace, $\Delta H^{\ominus}$ (A—B)/(kJ mol^{-1}) a 298 K

Moléculas diatómicas

H—H	436	F—F	155	Cl—Cl	242	Br—Br	193	I—I	151
O=O	497	C≡O	1076	N≡N	945				
H—O	428	H—F	565	H—Cl	431	H—Br	366	H—I	299

Moléculas poliatómicas

H—CH_3	435	H—NH_2	460	H—OH	492	H—C_6H_5	469
H_3C—CH_3	368	H_2C=CH_2	720	HC≡CH	962		
HO—CH_3	377	Cl—CH_3	352	Br—CH_3	293	I—CH_3	237
O=CO	531	HO—OH	213	O_2N—NO_2	54		

Datos: HCP, KL.

Tabla 14.3b Entalpías de enlace medias, $\Delta H^{\ominus}$ (A—B)/(kJ mol^{-1})

	H	C	N	O	F	Cl	Br	I	S	P	Si
H	436										
C	412	348(i) 612(ii) 838(iii) 518(a)									
N	388	305(i) 613(ii) 890(iii)	163(i) 409(ii) 946(iii)								
O	463	360(i) 743(ii)	157	146(i) 497(ii)							
F	565	484	270	185	155						
Cl	431	338	200	203	254	242					
Br	366	276				219	193				
I	299	238				210	178	151			
S	338	259			496	250	212		264		
P	322									201	
Si	318		374	466							226

(i) Enlace simple, (ii) doble enlace, (iii) triple enlace, (a) aromático.
Datos: HCP y L. Pauling, *The nature of the chemical bond.* Cornell University Press (1960).

Tabla 14.4 Electronegatividades de Pauling *(cursiva)* y de Mulliken

H							He
2.20							
3.06							
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
0.98	*1.57*	*2.04*	*2.55*	*3.04*	*3.44*	*3.98*	
1.28	1.99	1.83	2.67	3.08	3.22	4.43	4.60
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
0.93	*1.31*	*1.61*	*1.90*	*2.19*	*2.58*	*3.16*	
1.21	1.63	1.37	2.03	2.39	2.65	3.54	3.36
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.82	*1.00*	*1.81*	*2.01*	*2.18*	*2.55*	*2.96*	*3.0*
1.03	1.30	1.34	1.95	2.26	2.51	3.24	2.98
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.82	*0.95*	*1.78*	*1.96*	*2.05*	*2.10*	*2.66*	*2.6*
0.99	1.21	1.30	1.83	2.06	2.34	2.88	2.59
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi			
0.79	*0.89*	*2.04*	*2.33*	*2.02*			

Datos: valores de Pauling: A.L. Allred, *J. Inorg. Nucl, Chem.* 17, 215 (1961); L.C. Allen y J.E. Huheey, *ibid.*, 42, 1523 (1980). Valores de Mulliken: L.C. Allen, *J. Amer. Chem. Soc.* 111, 9003 (1989). Los valores de Mulliken se han escalado al intervalo de los valores de Pauling.

Tabla 16.2 Propiedades de moléculas diatómicas

	$\tilde{\nu}_0$/cm^{-1}	θ_V/K	B/cm^{-1}	θ_R/K	r/pm	k/(N m^{-1})	D/(kJ mol^{-1})	σ
$^1H_2^+$	2321.8	3341	29.8	42.9	106	160	255.8	2
$^1H_2$	4400.39	6332	60.864	87.6	74.138	574.9	432.1	2
$^2H_2$	3118.46	4487	30.442	43.8	74.154	577.0	439.6	2
$^1H^{19}F$	4138.32	5955	20.956	30.2	91.680	965.7	564.4	1
$^1H^{35}Cl$	2990.95	4304	10.593	15.2	127.45	516.3	427.7	1
$^1H^{81}Br$	2648.98	3812	8.465	12.2	141.44	411.5	362.7	1
$^1H^{127}I$	2308.09	3321	6.511	9.37	160.92	313.8	294.9	1
$^{14}N_2$	2358.07	3393	1.9987	2.88	109.76	2293.8	941.7	2
$^{16}O_2$	1580.36	2274	1.4457	2.08	120.75	1176.8	493.5	2
$^{19}F_2$	891.8	1283	0.8828	1.27	141.78	445.1	154.4	2
$^{35}Cl_2$	559.71	805	0.2441	0.351	198.75	322.7	239.3	2
$^{12}C^{16}O$	2170.21	3122	1.9313	2.78	112.81	1903.17	1071.8	1
$^{79}Br^{81}Br$	323.2	465	0.0809	10.116	283.3	245.9	190.2	1

Datos: AIP.

Tabla 16.3 Números de onda vibracionales típicos, $\tilde{\nu}$/cm^{-1}

C—H tensión	2850-2960	C—F tensión	1000-1400
C—H flexión	1340-1465	C—Cl tensión	600-800
C—C tensión, flexión	700-1250	C—Br tensión	500-600
C=C tensión	1620-1680	C—I tensión	500
C≡C tensión	2100-2260	CO_3^{2-}	1410-1450
O—H tensión	3590-3650	NO_3^-	1350-1420
enlaces de H	3200-3570	NO_2^-	1230-1250
C=O tensión	1640-1780	SO_4^{2-}	1080-1130
C≡N tensión	2215-2275	Silicatos	900-1100
N—H tensión	3200-3500		

Datos: L.J. Bellamy, *The infrared spectra of complex molecules* y *Advances in infrared group frequencies*. Chapman and Hall.

Tabla 17.1 Color, frecuencia y energía de la luz

Color	λ/nm	ν/(10^{14} Hz)	$\tilde{\nu}$/(10^4 cm^{-1})	E/eV	E/(kJ mol^{-1})
Infrarrojo	> 1000	< 3.00	< 1.00	< 1.24	< 120
Rojo	700	4.28	1.43	1.77	171
Naranja	620	4.84	1.61	2.00	193
Amarillo	580	5.17	1.72	2.14	206
Verde	530	5.66	1.89	2.34	226
Azul	470	6.38	2.13	2.64	254
Violeta	420	7.14	2.38	2.95	285
Ultravioleta próximo	300	10.0	3.33	4.15	400
Ultravioleta lejano	< 200	> 15.0	> 5.00	> 6.20	> 598

Datos: J.G. Calvert y J.N. Pitts, *Photochemistry*. Willey, New York (1966).

Tabla 17.2 Características de la absorción de algunos grupos y moléculas

Grupo	$\tilde{\nu}_{max}/(10^4\ cm^{-1})$	λ_{max}/nm	$\varepsilon_{max}/(L\ mol^{-1}\ cm^{-1})$
C=C ($\pi^* \leftarrow \pi$)	6.10	163	1.5×10^4
	5.73	174	5.5×10^3
C=O ($\pi^* \leftarrow n$)	3.7-3.5	270-290	10-20
—N=N—	2.9	350	15
	> 3.9	< 260	Fuerte
$—NO_2$	3.6	280	10
	4.8	210	1.0×10^4
$C_6H_5—$	3.9	255	200
	5.0	200	6.3×10^3
	5.5	180	1.0×10^5
$[Cu(OH_2)_6]^{2+}$ (aq)	1.2	810	10
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ (aq)	1.7	600	50
H_2O ($\pi^* \leftarrow n$)	6.0	167	7.0×10^3

Tabla 18.1 Propiedades de spin nuclear

Núcleo	Abundancia natural %	Spin I	Momento magnético μ/μ_N	Valor de g	$\gamma/(10^7\ T^{-1}\ s^{-1})$	Frecuencia NMR a 1 T, ν/MHz
^1n*		$\frac{1}{2}$	-1.9130	-3.8260	-18.324	29.167
^1H	99.9844	$\frac{1}{2}$	2.792 85	5.5857	26.752	42.576
^2H	0.0156	1	0.857 45	0.857 45	4.1067	6.536
^3H*		$\frac{1}{2}$	-2.127 65	-4.2553	-20.380	32.434
^{10}B	19.6	3	1.8005	0.6002	2.875	4.574
^{11}B	80.4	$\frac{3}{2}$	2.6884	1.7923	8.5841	13.660
^{13}C	1.108	$\frac{1}{2}$	0.7023	1.4046	6.7272	10.705
^{14}N	99.635	1	0.403 56	0.403 56	1.9328	3.076
^{17}O	0.037	$\frac{5}{2}$	-1.893	-0.7572	-3.627	5.772
^{19}F	100	$\frac{1}{2}$	2.628 35	5.2567	25.177	40.054
^{31}P	100	$\frac{1}{2}$	1.1317	2.2634	10.840	17.238
^{33}S	0.74	$\frac{3}{2}$	0.6434	0.4289	2.054	3.266
^{35}Cl	75.4	$\frac{3}{2}$	0.8218	0.5479	2.624	4.171
^{37}Cl	24.6	$\frac{3}{2}$	0.6841	0.4561	2.184	3.472

* Radiactivo.

μ es el momento magnético del estado de spin con mayor valor de m_I: $\mu = g_I \mu_N I$, siendo μ_N el magnetón nuclear (ver las guardas anteriores).

Datos: KL.

Tabla 18.2 Constantes de acoplamiento hiperfino de átomos, a/mT

Núcleo	Spin	Acoplamiento isotrópico	Acoplamiento anisotrópico
^{1}H	$\frac{1}{2}$	50.8 (1s)	
^{2}H	1	7.8 (1s)	
^{13}C	$\frac{1}{2}$	113.0 (2s)	6.6 (2p)
^{14}N	1	55.2 (2s)	4.8 (2p)
^{19}F	$\frac{1}{2}$	1720 (2s)	108.4 (2p)
^{31}P	$\frac{1}{2}$	364 (3s)	20.6 (3p)
^{35}Cl	$\frac{3}{2}$	168 (3s)	10.0 (3p)
^{37}Cl	$\frac{3}{2}$	140 (3s)	8.4 (3p)

Datos: P.W. Atkins y M.C.R. Symons, *The structure of inorganic radicals*. Elsevier, Amsterdam (1967).

Tabla 21.3 Radios iónicos (r/pm)*

Li^{+} (4)	Be^{2+} (4)	B^{3+} (4)	N^{3-}	O^{2-} (6)	F^{-} (6)		
59	27	12	171	140	133		
Na^{+} (6)	Mg^{2+} (6)	Al^{3+} (6)	P^{3-}	S^{2-} (6)	Cl^{-} (6)		
102	72	53	212	184	181		
K^{+} (6)	Ca^{2+} (6)	Ga^{3+} (6)	As^{3-} (6)	Se^{2-} (6)	Br^{-} (6)		
138	100	62	222	198	196		
Rb^{+} (6)	Sr^{2+} (6)	In^{3+} (6)		Te^{2-} (6)	I^{-} (6)		
149	116	79		221	220		
Cs^{+} (6)	Ba^{2+} (6)	Tl^{3+} (6)					
167	136	88					
Elementos del bloque d (iones de spin elevado)							
Sc^{3+} (6)	Ti^{4+} (6)	Cr^{3+} (6)	Mn^{3+} (6)	Fe^{2+} (6)	Co^{3+} (6)	Cu^{2+} (6)	Zn^{2+} (6)
73	60	61	65	63	61	73	75

* Los números entre paréntesis son los números de coordinación de los iones. Los valores para los iones sin número de coordinación establecido son estimados.

Datos: R.D. Shannon y C.T. Prewitt, *Acta Cryst.* B25, 925 (1969).

Tabla 22.1 Momentos dipolares, polarizabilidades y volúmenes de polarizabilidad

	$\mu/(10^{-30}$ C m)	μ/D	$\alpha'/(10^{-30}$ m^3)	$\alpha/(10^{-40}$ J^{-1} C^2 m^2)
Ar	0	0	1.66	1.85
C_2H_5OH	5.64	1.69		
$C_6H_5CH_3$	1.20	0.36		
C_6H_6	0	0	10.4	11.6
CCl_4	0	0	10.5	11.7
CH_2Cl_2	5.24	1.57	6.80	7.57
CH_3Cl	6.24	1.87	4.53	5.04
CH_3OH	5.70	1.71	3.23	3.59
CH_4	0	0	2.60	2.89
$CHCl_3$	3.37	1.01	8.50	9.46
CO	0.390	0.117	1.98	2.20
CO_2	0	0	2.63	2.93
H_2	0	0	0.819	0.911
H_2O	6.17	1.85	1.48	1.65
HBr	2.67	0.80	3.61	4.01
HCl	3.60	1.08	2.63	2.93
He	0	0	0.20	0.22
HF	6.37	1.91	0.51	0.57
HI	1.40	0.42	5.45	6.06
N_2	0	0	1.77	1.97
NH_3	4.90	1.47	2.22	2.47
1,2-$C_6H_4(CH_3)_2$	2.07	0.62		

Datos: HCP y C.J.F. Böttcher y P. Bordewijk, *Theory of electric polarization*. Elsevier, Amsterdam (1978).

Tabla 22.2 Índices de refracción relativos al aire a 20°C

	434 nm	589 nm	656 nm
Agua	1.3404	1.3330	1.3312
Benceno	1.5236	1.5012	1.4965
Disulfuro de carbono	1.6748	1.6276	1.6182
Etanol	1.3700	1.3618	1.3605
KCl (s)	1.5050	1.4904	1.4973
KI (s)	1.7035	1.6664	1.6581
Metanol	1.3362	1.3290	1.3277
Metilbenceno	1.5170	1.4955	1.4911
Tetracloruro de carbono	1.4729	1.4676	1.4579

Datos: AIP.

Tabla 22.4 Parámetros del potencial de Lennard-Jones (12,6)

	(ε/k)/K	r_0/pm
Ar	111.84	362.3
C_2H_2	209.11	463.5
C_2H_4	200.78	458.9
C_2H_6	216.12	478.2
C_6H_6	377.46	617.4
CCl_4	378.86	624.1
Cl_2	296.27	448.5
CO_2	201.71	444.4
F_2	104.29	357.1
Kr	154.87	389.5
N_2	91.85	391.9
O_2	113.27	365.4
Xe	213.96	426.0

Fuente: F. Cuadros, J. Cachadiña y W. Ahamuda, *Molec. Engineering*, **6**, 319 (1996).

Tabla 22.5 Susceptibilidades magnéticas a 298 K

	$\chi/10^{-6}$	$\chi_m/(10^{-4}\ cm^3\ mol^{-1})$
Agua	−90	−16.0
Benceno	−7.2	−6.4
Ciclohexano	−7.9	−8.5
Tetracloruro de carbono	−8.9	−8.4
NaCl (s)	−13.9	−3.75
Cu (s)	−96	−6.8
S (s)	−12.9	−2.0
Hg (l)	−28.5	−4.2
$CuSO_4{\cdot}5H_2O$ (s)	+176	+192
$MnSO_4{\cdot}4H_2O$ (s)	+2640	$+2.79 \times 10^3$
$NiSO_4{\cdot}7H_2O$ (s)	+416	+600
$FeSO_4(NH_4)_2SO_4{\cdot}6H_2O$ (s)	+755	$+1.51 \times 10^3$
Al (s)	+22	+2.2
Pt (s)	+262	+22.8
Na (s)	+7.3	+1.7
K (s)	+5.6	+2.5

Datos: KL y $\chi_m = \chi M/\rho$.

Tabla 23.1 Coeficientes de fricción y geometría molecular

Eje mayor/ eje menor	Prolate	Oblate
2	1.04	1.04
3	1.11	1.10
4	1.18	1.17
5	1.25	1.22
6	1.31	1.28
7	1.38	1.33
8	1.43	1.37
9	1.49	1.42
10	1.54	1.46
50	2.95	2.38
100	4.07	2.97

Datos: K.E. Van Holde, *Physical biochemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1971).

Esfera; radio a, $c = a\ f_0$

Elipsoide prolate; eje mayor $2a$, eje menor $2b$, $c = (ab^2)^{1/3}$

$$\left\{\frac{(1 - b^2/a^2)^{1/2}}{(b/a)^{2/3} \ln \{[1 + (1 - b^2/a^2)^{1/2}]/(b/a)\}}\right\} f_0$$

Elipsoide oblate; eje mayor $2a$, eje menor $2b$, $c = (a^2b)^{1/3}$

$$\left\{\frac{(a^2/b^2 - 1)^{1/2}}{(a/b)^{2/3} \arctan [(a^2/b^2) - 1)^{1/2}]}\right\} f_0$$

Varilla; longitud l, radio a, $c = (3a^2/4)^{1/3}$

$$\left\{\frac{(1/2a)^{2/3}}{(3/2)^{1/3} \{2 \ln (l/a) - 0.11\}}\right\} f_0$$

En cada caso $f_0 = 6\pi\eta c$ con el valor apropiado de c.

Tabla 23.2 Coeficientes de difusión de macromoléculas en agua a 20°C

	$M/(kg\ mol^{-1})$	$D/(10^{-10}\ m^2\ s^{-1})$
Sacarosa	0.342	4.586
Ribonucleasa	13.7	1.19
Lisozima	14.1	1.04
Seroalbúmina	65	0.594
Hemoglobina	68	0.69
Ureasa	480	0.346
Colágeno	345	0.069
Miosina	493	0.116

Datos: C. Tanford, *Physical chemistry of macromolecules*. Willey, New York (1961).

Tabla 23.3 Viscosidad intrínseca

Macromolécula	Disolvente	θ/°C	K/(10^{-3} cm^3 g^{-1})	a
Poliestireno	Benceno	25	9.5	0.74
	Ciclohexano	34*	81	0.50
Poliisobutileno	Benceno	23*	83	0.50
	Ciclohexano	30	26	0.70
Amilosa	KCl (aq) 0.33 M	25*	113	0.50
Diferentes proteínas**	Guanidina ácido clorhídrico + $HSCH_2CH_2OH$		7.16	0.66

* Temperatura θ.
** Utilizar $[\eta] = KN^a$; N es el número de residuos de aminoácido.
Datos: K.E. Van Holde, *Physical biochemistry*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1971).

Tabla 23.4 Radios de giro de algunas macromoléculas

	M/(kg mol^{-1})	R_g/nm
Seroalbúmina	66	2.98
Miosina	493	46.8
Poliestireno	3.2×10^3	50 (en un mal disolvente)
DNA	4×10^3	117.0
Virus del mosaico del tabaco	3.9×10^4	92.4

Datos: C. Tanford, *Physical chemistry of macromolecules*. Wiley, New York (1961).

Tabla 24.1 Propiedades de transporte de gases a 1 atm

	κ/ (J K^{-1} m^{-1} s^{-1}) 273 K	η/μP 273 K	η/μP 293 K
Aire	0.0241	173	182
Ar	0.0163	210	223
C_2H_4	0.0164	97	103
CH_4	0.0302	103	110
Cl_2	0.079	123	132
CO_2	0.0145	136	147
H_2	0.1682	84	88
He	0.1442	187	196
Kr	0.0087	234	250
N_2	0.0240	166	176
Ne	0.0465	298	313
O_2	0.0245	195	204
Xe	0.0052	212	228

Datos: KL.

Tabla 24.3 Viscosidades de líquidos a 298 K, η/(10^{-3} kg m^{-1} s^{-1})

Agua*	0.891
Benceno	0.601
Etanol	1.06
Mercurio	1.55
Metanol	0.553
Pentano	0.224
Ácido sulfúrico	27
Tetracloruro de carbono	0.880

* La viscosidad del agua en todo el intervalo en que está en forma líquida se puede calcular, con menos de un 1 % de error, mediante la expresión

$\log(\eta_{20}/\eta) = A/B,$

$A = 1.37023(t - 20) + 8.36 \times 10^{-4}(t - 20)^2$

$B = 109 + t \qquad t = \theta/°C$

Para pasar kg m^{-1} s^{-1} a centipoise (cP) hay que multiplicar por 10^3 (así, para el agua $\eta \approx 1$ cP).
Datos: AIP, KL.

Tabla 24.4 Conductividades iónicas límite en agua a 298 K, $\lambda/(\text{mS m}^2\ \text{mol}^{-1})$

Cationes		Aniones	
Ba^{2+}	12.72	Br^-	7.81
Ca^{2+}	11.90	$CH_3CO_2^-$	4.09
Cs^+	7.72	Cl^-	7.635
Cu^{2+}	10.72	ClO_4^-	6.73
H^+	34.96	CO_3^{2-}	13.86
K^+	7.350	$(CO_2)_2^{2-}$	14.82
Li^+	3.87	F^-	5.54
Mg^{2+}	10.60	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	30.27
Na^+	5.010	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	44.20
$[N(C_2H_5)_4]^+$	3.26	HCO_2^-	5.46
$[N(CH_3)_4]^+$	4.49	I^-	7.68
NH_4^+	7.35	NO_3^-	7.146
Rb^+	7.78	OH^-	19.91
Sr^{2+}	11.89	SO_4^{2-}	16.00
Zn^{2+}	10.56		

Datos: KL, RS.

Tabla 24.5 Movilidades iónicas en agua a 298 K, $u/(10^{-8}\ \text{m}^2\ \text{s}^{-1}\ \text{V}^{-1})$

Cationes		Aniones	
Ag^+	6.42	Br^-	8.09
Ca^{2+}	6.17	$CH_3CO_2^-$	4.24
Cu^{2+}	5.56	Cl^-	7.91
H^+	36.23	CO_3^{2-}	7.46
K^+	7.62	F^-	5.70
Li^+	4.01	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	10.5
Na^+	5.19	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	11.4
NH_4^+	7.63	I^-	7.96
$[N(CH_3)_4]^+$	4.65	NO_3^-	7.40
Rb^+	7.92	OH^-	20.64
Zn^{2+}	5.47	SO_4^{2-}	8.29

Datos: principalmente Tabla 24.4 y $u = \lambda/zF$.

Tabla 24.6 Coeficientes de Debye-Hückel-Onsager para electrolitos (1,1) a 25°C

Disolvente	$A/(\text{mS m}^2\ \text{mol}^{-1}/(\text{mol L}^{-1})^{1/2})$	$B/(\text{mol L}^{-1})^{1/2}$
Acetona (propanona)	3.28	1.63
Acetonitrilo	2.29	0.716
Agua	6.020	0.229
Etanol	8.97	1.83
Metanol	15.61	0.923
Nitrobenceno	4.42	0.776
Nitrometano	111	0.708

Datos: J.O'M. Bockris y A.K. Reddy, *Modern electrochemistry*. Plenum, New York (1970).

Tabla 24.7 Coeficientes de difusión a 25°C, $D/(10^{-9}\ \text{m}^2\ \text{s}^{-1})$

Moléculas en líquidos				Iones en agua			
I_2 en hexano	4.05	H_2 en CCl_4 (l)	9.75	K^+	1.96	Br^-	2.08
en benceno	2.13	N_2 en CCl_4 (l)	3.42	H^+	9.31	Cl^-	2.03
CCl_4 en heptano	3.17	O_2 en CCl_4 (l)	3.82	Li^+	1.03	F^-	1.46
Glicina en agua	1.055	Ar en CCl_4 (l)	3.63	Na^+	1.33	I^-	2.05
Dextrosa en agua	0.673	CH_4 en CCl_4 (l)	2.89			OH^-	5.30
Sacarosa en agua	0.5216	H_2O en agua	2.26				
		CH_3OH en agua	1.58				
		C_2H_5OH en agua	1.24				

Datos: AIP y (para los iones) $\lambda = zuF$ con los datos de la Tabla 24.5.

Tabla 25.1 Datos cinéticos de reacciones de primer orden

	Fase	$\theta/°C$	k/s^{-1}	$t_{1/2}$
$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$	g	25	3.38×10^{-5}	5.70 h
	HNO_3 (l)	25	1.47×10^{-6}	131 h
	Br_2 (l)	25	4.27×10^{-5}	4.51 h
$C_2H_6 \rightarrow 2CH_3$	g	700	5.36×10^{-4}	21.6 min
Ciclopropano → propeno	g	500	6.71×10^{-4}	17.2 min
$CH_3N_2CH_3 \rightarrow C_2H_6 + N_2$	g	327	3.4×10^{-4}	34 min
Sacarosa → glucosa + fructosa	aq (H^+)	25	6.0×10^{-5}	3.2 h

g: límite en fase gas de alta presión.
Datos: principalmente K.J. Laidler, *Chemical kinetics*. Harper & Row, New York (1987); M.J. Pilling y P.W. Seakins, *Reaction kinetics*. Oxford University Press (1995); J. Nicholas, *Chemical kinetics*. Harper & Row, New York (1976). Ver también JL.

Tabla 25.2 Datos cinéticos de reacciones de segundo orden

	Fase	$\theta/°C$	$k/(L\ mol^{-1}\ s^{-1})$
$2NOBr \rightarrow 2NO + Br_2$	g	10	0.80
$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$	g	300	0.54
$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$	g	400	2.42×10^{-2}
$D_2 + HCl \rightarrow DH + DCl$	g	600	0.141
$2I \rightarrow I_2$	g	23	7×10^{9}
	hexano	50	1.8×10^{10}
$CH_3Cl + CH_3O^-$	metanol	20	2.29×10^{-6}
$CH_3Br + CH_3O^-$	metanol	20	9.23×10^{-6}
$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$	agua	25	1.35×10^{11}
	hielo	−10	8.6×10^{12}

Datos: principalmente K.J. Laidler, *Chemical kinetics*. Harper & Row, New York (1987); M.J. Pilling y P.W. Seakins, *Reaction kinetics*. Oxford University Press (1995); J. Nicholas, *Chemical kinetics*. Harper & Row, New York (1976).

Tabla 25.4 Parámetros de Arrhenius

Reacciones de primer orden	A/s^{-1}	$E_a/(kJ\ mol^{-1})$
Ciclopropano → propeno	1.58×10^{15}	272
$CH_3NC \rightarrow CH_3CN$	3.98×10^{13}	160
cis-CHD=CHD → *trans*-CHD=CHD	3.16×10^{12}	256
Ciclobutano → $2C_2H_4$	3.98×10^{15}	261
$C_2H_5I \rightarrow C_2H_4 + HI$	2.51×10^{13}	209
$C_2H_6 \rightarrow 2CH_3$	2.51×10^{17}	384
$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$	4.94×10^{13}	103
$N_2O \rightarrow N_2 + O$	7.94×10^{11}	250
$C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H$	1.0×10^{13}	167
Segundo orden, fase gas	$A/(L\ mol^{-1}\ s^{-1})$	$E_a/(kJ\ mol^{-1})$
$O + N_2 \rightarrow NO + N$	1×10^{11}	315
$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	8×10^{10}	42
$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$	8×10^{10}	23
$2CH_3 \rightarrow C_2H_6$	2×10^{10}	ca. 0
$NO + Cl_2 \rightarrow NOCl + Cl$	4.0×10^{9}	85
$SO + O_2 \rightarrow SO_2 + O$	3×10^{8}	27
$CH_3 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5$	2×10^{8}	44
$C_6H_5 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + H$	1×10^{8}	ca. 25
Segundo orden, disolución	$A/(L\ mol^{-1}\ s^{-1})$	$E_a/(kJ\ mol^{-1})$
$C_2H_5ONa + CH_3I$ en etanol	2.42×10^{11}	81.6
$C_2H_5Br + OH^-$ en agua	4.30×10^{11}	89.5
$C_2H_5I + C_2H_5O^-$ en etanol	1.49×10^{11}	86.6
$CH_3I + C_2H_5O^-$ en etanol	2.42×10^{11}	81.6
$C_2H_5Br + OH^-$ en etanol	4.30×10^{11}	89.5
$CO_2 + OH^-$ en agua	1.5×10^{10}	38
$CH_3I + S_2O_3^{2-}$ en agua	2.19×10^{12}	78.7
Sacarosa + H_2O en agua acidificada	1.50×10^{15}	107.9
$(CH_3)_3CCl$ solvólisis		
en agua	7.1×10^{16}	100
en metanol	2.3×10^{13}	107
en etanol	3.0×10^{13}	112
en ácido acético	4.3×10^{13}	111
en cloroformo	1.4×10^{4}	45
$C_6H_5NH_2 + C_6H_5COCH_2Br$ en benceno	91	34

Datos: principalmente J. Nicholas, *Chemical kinetics*. Harper & Row, New York (1976) y A.A. Frost y R.G. Pearson, *Kinetics and mechanism*. Willey, New York (1961).

Tabla 27.1 Parámetros de Arrhenius para reacciones en fase gas

	$A/(L\ mol^{-1}\ s^{-1})$			
	Experimental	Teórico	$E_a/(kJ\ mol^{-1})$	P
$2NOCl \rightarrow 2NO + Cl_2$	9.4×19^9	5.9×10^{10}	102.0	0.16
$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$	2.0×10^9	4.0×10^{10}	111.0	5.0×10^{-2}
$2ClO \rightarrow Cl_2 + O_2$	6.3×10^7	2.5×10^{10}	0.0	2.5×10^{-3}
$H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$	1.24×10^6	7.3×10^{11}	180	1.7×10^{-6}
$K + Br_2 \rightarrow KBr + Br$	1.0×10^{12}	2.1×10^{11}	0.0	4.8

Datos: principalmente M.J. Pilling y P.W. Seakins, *Reaction kinetics*. Oxford University Press (1995).

Tabla 27.2 Parámetros de Arrhenius para reacciones en disolución. Ver Tabla 25.4

Tabla 28.1 Entalpías de fisioadsorción máximas observadas, $\Delta_{ad}H^{\ominus}/(kJ\ mol^{-1})$

C_2H_2	−38
C_2H_4	−34
CH_4	−21
Cl_2	−36
CO	−25
CO_2	−25
H_2	−84
H_2O	−59
N_2	−21
NH_3	−38
O_2	−21

Datos: D.O. Haywood y B.M.W. Trapnell, *Chemisorption*. Butterworth (1964).

Tabla 28.2 Entalpías de quimioadsorción, $\Delta_{ad}H^{\ominus}/(kJ\ mol^{-1})$

	Adsorbente (sustrato)											
Adsorbato	Ti	Ta	Nb	W	Cr	Mo	Mn	Fe	Co	Ni	Rh	Pt
H_2		−188			−188	−167	−71	−134			−117	
N_2		−586						−293				
O_2						−720					−494	−293
CO	−640							−192	−176			
CO_2	−682	−703	−552	−456	−339	−372	−222	−225	−146	−184		
NH_3				−301				−188		−155		
C_2H_4		−577		−427	−427			−285		−243	−209	

Datos: D.O. Haywood y B.M.W. Trapnell, *Chemisorption*. Butterworth (1964).

Tabla 28.3 Energías de activación de reacciones catalíticas

	Catalizador	$E_a/(kJ\ mol^{-1})$
$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	Ninguno	184
	Au (s)	105
	Pt (s)	59
$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$	Ninguno	350
	W (s)	162
$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$	Ninguno	245
	Au (s)	121
	Pt (s)	134
$(C_2H_5)_2O$ pirólisis	Ninguno	224
	I_2 (g)	144

Datos: G.C. Bond, *Heterogeneous catalysis*. Clarendon Press, Oxford (1986).

Tabla 29.1 Densidades de corriente de intercambio y coeficientes de transferencia a 298 K

Reacción	Electrodo	$j_0/(A\ cm^{-2})$	α
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	Pt	7.9×10^{-4}	
	Cu	1×10^{-6}	
	Ni	6.3×10^{-6}	0.58
	Hg	7.9×10^{-13}	0.50
	Pb	5.0×10^{-12}	
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	Pt	2.5×10^{-3}	0.58
$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$	Pt	4.0×10^{-5}	0.75

Datos: principalmente J.O'M. Bockris y A.K. Reddy, *Modern electrochemistry*. Plenum, New York (1970).

Tablas de caracteres

Los grupos C_1, C_s, C_i

C_1 (1)	E	$h = 1$
A	1	

$C_s = C_h$ (m)	E	σ_h	$h = 2$	
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	−1	z, R_x, R_y	yz, xz

$C_i = S_2$ ($\bar{1}$)	E	i	$h = 2$	
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	$x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$
A_u	1	−1	x, y, z	

Los grupos C_{nv}

C_{2v}, $2mm$	E	C_2	σ_v	σ'_v	$h = 4$	
A_1	1	1	1	1	z, z^2, x^2, y^2	
A_2	1	1	−1	−1	xy	R_z
B_1	1	−1	1	−1	x, xz	R_y
B_2	1	−1	−1	1	y, yz	R_x

C_{3v}, $3m$	E	$2\,C_3$	$3\,\sigma_v$	$h = 6$	
A_1	1	1	1	$z, z^2, x^2 + y^2$	
A_2	1	1	−1		R_z
E	2	−1	0	$(x, y), (xy, x^2 - y^2)\ (xz, yz)$	(R_x, R_y)

C_{4v}, $4mm$	E	C_2	$2\,C_4$	$2\,\sigma_v$	$2\,\sigma_d$	$h = 8$	
A_1	1	1	1	1	1	$z, z^2, x^2 + y^2$	
A_2	1	1	1	−1	−1		R_z
B_1	1	1	−1	1	−1	$x^2 - y^2$	
B_2	1	1	−1	−1	1	xy	
E	2	−2	0	0	0	$(x, y), (xz, yz)$	(R_x, R_y)

C_{5v}	E	$2\,C_5$	$2\,C_5^2$	$5\,\sigma_v$	$h = 10$, $\alpha = 72°$	
A_1	1	1	1	1	z, z^2, $x^2 + y^2$	
A_2	1	1	1	−1		R_z
E_1	2	$2\cos\alpha$	$2\cos 2\alpha$	0	(x, y), (xz, yz)	(R_x, R_y)
E_2	2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos\alpha$	0	$(xy, x^2 - y^2)$	

C_{6v}, $6mm$	E	C_2	$2\,C_3$	$2\,C_6$	$3\,\sigma_d$	$3\,\sigma_v$	$h = 12$	
A_1	1	1	1	1	1	1	z, z^2, $x^2 + y^2$	
A_2	1	1	1	1	−1	1		R_z
B_1	1	−1	1	−1	−1	1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1		
E_1	2	−2	−1	1	0	0	(x, y), (xz, yz)	(R_x, R_y)
E_2	2	2	−1	−1	0	0	$(xy, x^2 - y^2)$	

$C_{\infty v}$	E	$2\,C_\phi$*	$\infty\sigma_v$	$h = \infty$	
A_1 (Σ^+)	1	1	1	z, z^2, $x^2 + y^2$	
A_2 (Σ^-)	1	1	−1		R_z
E_1 (Π)	2	$2\cos\phi$	0	(x, y), (xz, yz)	(R_x, R_y)
E_2 (Δ)	2	$2\cos 2\phi$	0	$(xy, x^2 - y^2)$	

* Sólo hay un miembro de esta clase si $\phi = \pi$.

Los grupos D_n

D_2, 222	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	$h = 4$	
A_1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2	
B_1	1	1	−1	−1	z, xy	R_z
B_2	1	−1	1	−1	y, xz	R_y
B_3	1	−1	−1	1	x, yz	R_x

D_3, 32	E	$2\,C_3$	$3\,C_2'$	$h = 6$	
A_1	1	1	1	z^2, $x^2 + y^2$	
A_2	1	1	−1	z	R_z
E	2	−1	0	(x, y), (xz, yz), $(xy, x^2 - y)$	(R_x, R_y)

D_4, 422	E	C_2	$2\,C_4$	$2\,C_2'$	$2\,C_2''$	$h = 8$	
A_1	1	1	1	1	1	z^2, $x^2 + y^2$	
A_2	1	1	1	−1	−1	z	R_z
B_1	1	1	−1	1	−1	$x^2 - y^2$	
B_2	1	1	−1	−1	1	xy	
E	2	−2	0	0	0	(x, y), (xz, yz)	(R_x, R_y)

Los grupos D_{nh}

D_{3h}, $\bar{6}2m$	E	σ_h	$2C_3$	$2S_3$	$3C_2'$	$3\sigma_v$	$h = 12$	
A_1'	1	1	1	1	1	1	z^2, $x^2 + y^2$	
A_2'	1	1	1	1	−1	−1		R_z
A_1''	1	−1	1	−1	1	−1		
A_2''	1	−1	1	−1	−1	1	z	
E'	2	2	−1	−1	0	0	(x, y), $(xy, x^2 - y^2)$	
E''	2	−2	−1	1	0	0	(xz, yz)	(R_x, R_y)

$D_{\infty h}$	E	$2C_\phi$	$\infty C_2'$	i	$2iC_\phi$	iC_2'	$h = \infty$	
A_{1g} (Σ_g^+)	1	1	1	1	1	1	z^2, $x^2 + y^2$	
A_{1u} (Σ_u^+)	1	1	1	−1	−1	−1	z	
A_{2g} (Σ_g^-)	1	1	−1	1	1	−1		R_z
A_{2u} (Σ_u^-)	1	1	−1	−1	1	1		
E_{1g} (Π_g)	2	$2\cos\phi$	0	2	$-2\cos\phi$	0	(xz, yz)	(R_x, R_y)
E_{1u} (Π_u)	2	$2\cos\phi$	0	−2	$2\cos\phi$	0	(x, y)	
E_{2g} (Δ_g)	2	$2\cos 2\phi$	0	2	$2\cos 2\phi$	0	$(xy, x^2 - y^2)$	
E_{2u} (Δ_u)	2	$2\cos 2\phi$	0	−2	$-2\cos 2\phi$	0		
⋮								

Los grupos cúbicos

T_d, $\bar{4}3m$	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$	$h = 24$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$	
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0	$(3z^2 - r^2, x^2 - y^2)$	
T_1	3	0	−1	−1	1		(R_x, R_y, R_z)
T_2	3	0	−1	1	−1	(x, y, z), (xy, xz, yz)	

O_h $(m3m)$	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_2$	$3C_2$ $(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$h = 48$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1		
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1		(xy, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0		
T_{1U}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1		

El grupo icosaédrico

I	E	$12\ C_5$	$12\ C_5^2$	$20\ C_3$	$15\ C_2$	$h = 60$	
A	1	1	1	1	1		$z^2 + y^2 + z^2$
T_1	3	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	0	−1	(x, y, z) (R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	0	−1		
G	4	−1	−1	1	0		
G	5	0	0	−1	1		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2, xy, yz, zx)$

Información adicional: P.W. Atkins, M.S. Child y C.S.G. Philips, *Tables for group theory*. Oxford University Press (1970).

Respuestas a los ejercicios

La solución detallada de los ejercicios (a) se puede encontrar en el *Student's Solutions Manual for Physical Chemistry*, sexta edición, de P.W. Atkins, C.A. Trapp, M. Cady y C. Giunta.

Respuestas a los ejercicios "a"

1.1 10 atm.

1.2 (a) 24 atm; (b) 22 atm.

1.3 (a) 2.57 kTorr; (b) 3.38 atm.

1.4 30 K.

1.5 30 lb in^{-2}.

1.6 4.20×10^{-2} atm.

1.7 8.3147 J K^{-1} mol^{-1}.

1.8 S_8.

1.9 6.2 kg.

1.10 (a) 0.758, 0.242, 561 Torr, 179 Torr; (b) 0.751, 0.239, 0.010, 556 Torr, 177 Torr, 7.4 Torr.

1.11 169 g mol^{-1}.

1.12 −272°C.

1.13 (a) 9.975; (b) 1.

1.14 (a) 72 K; (b) 0.95 km s^{-1}; (c) 72 K.

1.15 81 mPa.

1.16 9.7×10^{-7} m.

1.17 (a) 5×10^{10} s^{-1}; (b) 5×10^{9} s^{-1}; (c) 5×10^{3} s^{-1}.

1.18 (a) 6.7 nm; (b) 67 nm; (c) 6.7 cm.

1.19 9.06×10^{-3}.

1.20 (a) 1.0 atm, 8.2×10^{2} atm; (b) 1.0 atm, 1.7×10^{3} atm.

1.21 67.8 mL mol^{-1}, 54.5 atm, 120 K.
1.22 (a) 0.88; (b) 1.2 L.
1.23 140 atm.
1.24 (a) 0.1353 L mol^{-1}, 0.6957; (b) 0.649.
1.25 (a) 50.7 atm; (b) 34.8 atm, 0.687.
1.26 (a) 0.67, 0.33; (b) 2.0 atm, 1.0 atm; (c) 3.0 atm.
1.27 32.9 cm^3 mol^{-1}, 1.33 L^2 atm mol^{-2}, 0.24 nm.
1.28 (a) 1.4 kK; (b) 0.28 nm.
1.29 (a) 3.64 kK, 8.7 atm; (b) 2.60 kK, 4,5 atm; (c) 46.7 K, 0.18 atm.
1.30 4.6×10^{-5} m^3 mol^{-1}, 0.66.

2.1 (a) 98 J; (b) 16 J.
2.2 2.6 kJ.
2.3 -1.0×10^2 J.
2.4 (a) $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$, $q = +1.57$ kJ, $w = -1.57$ kJ; (b) $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$, $q = +1.13$ kJ, $w = -1.13$ kJ; (c) todo 0.
2.5 1.33 atm, $\Delta U = +1.25$ kJ, $w = 0$, $q = +1.25$ kJ.
2.6 (a) −88 J; (b) −167 J.
2.7 +123 J.
2.8 $\Delta U = -37.55$ kJ, $\Delta H = -40.656$ kJ, $q = -40.656$ kJ, $w = +3.10$ kJ.
2.9 −1.5 kJ.
2.10 85.0 MJ.
2.11 (a) $\Delta U = +26.8$ kJ, $\Delta H = +28.3$ kJ, $q = +28.3$ kJ, $w = -1.45$ kJ; (b) $\Delta U = +26.8$ kJ, $\Delta H = +28.3$ kJ, $q = +26.8$ kJ, $w = 0$.
2.12 131 K.
2.13 194 J.
2.14 22 kPa.
2.15 0.45 atm.
2.16 −125 kJ mol^{-1}.
2.17 $C_{p,m} = 30$ J K^{-1} mol^{-1}, $C_{V,m} = 22$ J K^{-1} mol^{-1}.
2.18 80 J K^{-1}.
2.19 $\Delta U = +1.6$ kJ, $\Delta H = +2.2$ kJ, $q = +2.2$ kJ.
2.20 $w = -3.2$ kJ, $q = 0$, $\Delta T = -38$ K, $\Delta U = -3.2$ kJ, $\Delta H = -4.5$ kJ.
2.21 $w = +4.1$ kJ, $q = 0$, $\Delta U = +4.1$ kJ, $\Delta H = +5.4$ kJ, $p_f = 5.2$ atm, $V_f = 11.8$ L.
2.22 9.4 L, 288 K, −0.46 kJ.
2.23 +0.9 mm^3.
2.24 $q = 0$, $w = \Delta U = -20$ J, $\Delta T = -0.35$ K, $\Delta H = -26$ J.
2.25 (a) 226 K; (b) 238 K.
2.26 $\Delta U = +12$ kJ, $\Delta H = +13$ kJ, $q = +13$ kJ, $w = -1.0$ kJ.
2.27 −4564.7 kJ mol^{-1}.
2.28 −126 kJ mol^{-1}.
2.29 +53 kJ mol^{-1}, −33 kJ mol^{-1}.
2.30 −432 kJ mol^{-1}.
2.31 641 J K^{-1}.
2.32 1.58 kJ K^{-1}, +2.05 K.
2.33 (a) −2.80 MJ mol^{-1}; (b) −2.80 MJ mol^{-1}; (c) −1.28 MJ mol^{-1}.
2.34 +65.49 kJ mol^{-1}.
2.35 −383 kJ mol^{-1}.

2.36 25 kJ, 9.8 m.

2.37 (a) -2205 kJ mol^{-1}; (b) -2200 kJ mol^{-1}.

2.38 (a) $\nu(CO_2) = +1$, $\nu(H_2O) = +2$, $\nu(CH_4) = -1$, $\nu(O_2) = -2$, exotérmica; (b) $\nu(C_2H_2) = +1$, $\nu(C) = -2$, $\nu(H_2) = -1$, endotérmica; (c) $\nu(Na^+) = +1$, $\nu(Cl^-) = +1$, $\nu(NaCl) = -1$, endotérmica.

2.39 (a) -57.20 kJ mol^{-1}; (b) -176.01 kJ mol^{-1}.

2.40 (a) -114.40 kJ mol^{-1}, -109.44 kJ mol^{-1}; (b) -92.31 kJ mol^{-1}, -241.82 kJ mol^{-1}.

2.41 -1368 kJ mol^{-1}.

2.42 (a) -392.1 kJ mol^{-1}; (b) -946.6 kJ mol^{-1}; (c) $+52.5$ kJ mol^{-1}.

2.43 -56.98 kJ mol^{-1}.

2.44 (a) $+131.29$ kJ mol^{-1}, $+128.81$ kJ mol^{-1}; (b) $+132.56$ kJ mol^{-1}, $+129.42$ kJ mol^{-1}.

2.45 -1892.2 kJ mol^{-1}.

2.46 (a) -124.2 kJ mol^{-1}; (b) -222.46 kJ mol^{-1}.

3.1 (a) $\partial^2 f/\partial y\partial x = \partial/\partial y(2xy) = 2x$, $\partial^2 f/\partial x\partial y = \partial/\partial x(x^2 + 6y) = 2x$;
(b) $\partial^2 f/\partial y\partial x = \partial/\partial y\,(\cos xy - xy \operatorname{sen} xy) = -x \operatorname{sen} xy - x \operatorname{sen} xy - x^2 y \cos xy =$
$-2x \operatorname{sen} xy - x^2 y \cos xy$, $\partial^2 f/\partial x\partial y = \partial/\partial x(-x^2 \operatorname{sen} xy) = -2x \operatorname{sen} xy - x^2 y \cos xy$.

3.2 $dz = 2axy^3\,dx + 3ax^2y^2\,dy$

3.3 (a) $dz = (2x - 2y + 2)\,dx + (4y - 2x - 4)\,dy$.

3.4 $dz = (y + 1/x)\,dx + (x - 1)\,dy$.

3.5 $(\partial C_V/\partial V)_T = (\partial(\partial U/\partial V)_T \partial T)_V$.

3.6 $(\partial H/\partial U)_p = 1 + p\,(\partial V/\partial U)_p$.

3.7 $dV = (\partial V/\partial p)_T\,dp + (\partial V/\partial T)_p\,dT$; $d\ln V = -\kappa_T\,dp + \alpha\,dT$.

3.8 0, 0.

3.10 0.71 K atm^{-1}.

3.11 $\Delta U_m = +133$ J mol^{-1}, $q = +8.05 \times 10^3$ J mol^{-1}, $w = -7.91 \times 10^3$ J mol^{-1}.

3.12 1.31×10^{-3} K^{-1}.

3.13 1×10^3 atm.

3.14 -7.2 J atm^{-1} mol^{-1}, 8.1 kJ.

3.15 -4.2 atm.

4.1 (a) $+92$ J K^{-1}; (b) $+67$ J K^{-1}.

4.2 152.67 J K^{-1} mol^{-1}.

4.3 $+8.92$ J K^{-1}.

4.4 -22.1 J K^{-1}.

4.5 $w = +4.1$ kJ, $q = 0$, $\Delta U = +4.1$ kJ, $\Delta H = +5.4$ kJ, $\Delta S = 0$.

4.6 $+12.9$ J K^{-1}.

4.7 No reversible.

4.8 (a) 54.9 kJ; (b) -195 J K^{-1}.

4.9 $+26$ J K^{-1}.

4.10 6.6 L.

4.11 $+2.8$ J K^{-1}.

4.12 ΔH (total) = 0, ΔH (individual) = $\pm$ 1.9×10^2 kJ, ΔS (total) = $+93.4$ J K^{-1}.

4.13 (a) $q = 0$; (b) $w = -20$ J; (c) $\Delta U = -20$ J; (d) $\Delta T = -0.35$ K; (e) $\Delta S = +0.60$ J K^{-1}.

4.14 (a) $+87.8$ J K^{-1} mol^{-1}; (b) -87.8 J K^{-1} mol^{-1}.

4.15 (a) -386.1 J K^{-1} mol^{-1}; (b) -49.0 J K^{-1} mol^{-1}; (c) -153.1 J K^{-1} mol^{-1}.

4.16 (a) -521.5 kJ mol^{-1}; (b) $+25.8$ kJ mol^{-1}; (c) -178.7 kJ mol^{-1}.

4.17 (a) -522.1 kJ mol^{-1}; (b) $+25.78$ kJ mol^{-1}; (c) -178.6 kJ mol^{-1}.

4.18 -93.05 kJ mol^{-1}.
4.19 -50 kJ mol^{-1}.
4.20 (a) $+2.9$ J K^{-1}, -2.9 J K^{-1}, 0; (b) $+2.9$ J K^{-1}, 0, $+2.9$ J K^{-1}; (c) 0, 0, 0.
4.21 $\Delta S = n\,(C_{V,m} - R)\ln 2$.
4.22 817.90 kJ mol^{-1}.
4.23 0.11, 0.38.

5.1 $(\partial S/\partial V)_T = \alpha/\kappa_T$.
5.2 -3.8 J.
5.3 -36.5 J K^{-1}.
5.4 $+10$ kJ.
5.5 (a) 15.7 atm; (b) $+8.25$ kJ.
5.6 $+7.3$ kJ mol^{-1}.
5.7 -0.55 kJ mol^{-1}.
5.8 -2.63×10^{-8} Pa^{-1}, 0.88.
5.9 $+10$ kJ.
5.10 $+11$ kJ mol^{-1}.
5.11 $p = RT/(V_m - b) - a/V_m^2$.
5.12 $(\partial S/\partial V)_T = nR/(V - nb)$, ΔS mayor para el gas de van der Waals.

6.1 303 K (30°C).
6.2 $+16$ kJ mol^{-1}, $+45.2$ J K^{-1} mol^{-1}.
6.3 $+20.80$ kJ mol^{-1}.
6.4 (a) $+34.08$ kJ mol^{-1}; (b) 350.5 K.
6.5 281.8 K (8.7°C).
6.6 25 g s^{-1}.
6.7 (a) 1.7 kg; (b) 31 kg; (c) 1.4 g.
6.8 A 373 K el vapor de agua condensa a agua líquida. A 273 K el agua líquida se congela. El hielo se mantienea 260 K. La velocidad de enfriamiento permanece prácticamente constante a 373 K y a 273 K.
6.9 (a) $+49$ kJ mol^{-1}; (b) 216°C; (c) $+99$ J K^{-1} mol^{-1}.
6.10 272.80 K.
6.11 0.07630 (7.6 %).
6.12 2.6 kPa.
6.13 72.8 mN m^{-1}.
6.14 728 kPa.

7.1 886.8 cm^3.
7.2 56.3 cm^3 mol^{-1}.
7.3 6.4 MPa.
7.4 0.13 MPa.
7.5 $K_f = 32$ K kg mol^{-1}, $K_{eb} = 5.22$ K kg mol^{-1}.
7.6 82 g mol^{-1}.
7.7 381 g mol^{-1}.
7.8 -0.09°C.
7.9 $+1.2$ J K^{-1}, -0.35 kJ.
7.10 $+4.7$ J K^{-1} mol^{-1}.
7.11 (a) 1:1; (b) 0.8600.

7.12 (a) 3.4 mmol kg^{-1}; (b) 34 mmol kg^{-1}.

7.13 0.17 mol L^{-1}.

7.14 -0.16°C.

7.15 24 g kg^{-1}.

7.16 87 kg mol^{-1}.

7.17 Referencia ley de Raoult: $a_A = 0.833$, $\gamma_A = 0.93$, $a_B = 0.125$, $\gamma_B = 1.25$; referencia ley de Henry: $a_B = 2.8$, $\gamma_B = 1.25$.

7.18 $p(CCl_4) = 32.3$ Torr, $p(Br_2) = 6.2$ Torr, p (Total) = 38.4 Torr, $\gamma(CCl_4) = 0.839$, $\gamma(Br_2) = 0.16$.

7.19 $a_A = 0.499$, $a_M = 0.668$, $\gamma_A = 1.25$, $\gamma_M = 1.11$.

8.1 $x_A = 0.920$, $y_A = 0.968$.

8.2 440 Torr, $x_A = 0.268$.

8.3 (a) Sí; (b) $y_A = 0.830$.

8.4 (a) 154 Torr; (b) $y_{DE} = 0.67$.

8.5 (a) $y_M = 0.36$; (b) $y_M = 0.82$.

8.6 (a) 2; (b) 2.

8.7 2, 2.

8.8 (a) 3, 2; (b) 1.

8.12 En b_3, $C = 2$, $P = 2$, $F = 2$. Las composiciones de las fases son: $x_A = 0.18$ y $x_A = 0.70$. En b_2, $C = 2$, $P = 1$, $F = 3$. Entre la línea del líquido y b_1, $C = 2$, $P = 2$, $F = 2$. Por encima de b_1, $C = 1$, $P = 1$, $F = 3$.

8.13 La fusión incongruente tiene lugar a 460°C. La composición del eutéctico es de 4 % en peso de plata; funde a $\theta_e = 215$°C.

8.15 (a) ≈ 80 % en masa de plata; (b) el compuesto se descompone; (c) ≈ 82 % en peso de plata.

8.16 (b) 620 Torr; (c) 490 Torr; (d) $x_{Hexano} = 0.50$, $y_{Hexano} = 0.72$; (e) $y_{Hexano} = 0.50$, $x_{Hexano} = 0.30$; (f) $n_{vap} \approx 1.7$ mol, $n_{liq} \approx 0.3$ mol.

8.19 (a) La mezcla es una única fase líquida a todas las composiciones. (b) A $x(C_6F_{14}) = 0.24$ se separan dos fases líquidas de composición $x = 0.24$ y $x = 0.48$. Cuando $x > 0.48$, existe una sola fase.

9.1 -2.42 kJ mol^{-1}.

9.2 3.01.

9.3 (a) 2.85×10^{-6}; (b) +240 kJ mol^{-1}; (c) 0.

9.4 (a) 0.1411; (b) + 4.855 kJ mol^{-1}; (c) 14.556.

9.5 (a) -68.36 kJ mol^{-1}, 9.6×10^{11}; (b) -69.7 kJ mol^{-1}, 1.3×10^{9}.

9.6 (a) 0.087 (A), 0.370 (B), 0.196 (C), 0.438 (D); (b) 0.33; (c) 0.33; (d) +2.8 kJ mol^{-1}.

9.7 1.5 kK.

9.8 +2.77 kJ mol^{-1}, -16.5 J K^{-1} mol^{-1}.

9.9 +12.3 kJ mol^{-1}.

9.10 50 %.

9.11 0.904, 0.096.

9.12 (a, c).

9.13 (b).

9.14 (a) +53 kJ mol^{-1}; (b) -53 kJ mol^{-1}.

9.15 -14.38 kJ mol^{-1}, formación de producto.

9.16 1110 K.

9.17 (a) 5.40; (b) 3.61.

9.18 (a) 5.13; (b) 8.88; (c) 2.88.

9.19 8.3.

9.21 (a) Na_2HOP_4/H_3PO_4; (b) $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$.

10.1 −218.66 kJ mol^{-1}.

10.2 1.25×10^{-5} mol L^{-1}.

10.3 −291 kJ mol^{-1}.

10.4 (a) $I(KCl) = b/b^{\ominus}$; (b) $I(FeCl_3) = 6\, b/b^{\ominus}$; (c) $I(CuSO_4) = 4\, b/b^{\ominus}$.

10.5 0.90.

10.6 (a) 2.73 g; (b) 2.92 g.

10.7 0.25 mol kg^{-1}.

10.8 $\gamma_{\pm} = (\gamma_+\gamma_-^2)^{1/3}$.

10.9 0.56.

10.10 1×10^4 %.

10.11 2.01.

10.12 −1108 kJ mol^{-1}.

10.13 +34.2 mV.

10.14 −1.18 V.

10.15 (a) Ag^+ (aq) + e^- $\longrightarrow$ Ag (s), Zn^{2+} (aq) + $2e^-$ $\longrightarrow$ Zn (s), $2Ag^+$ (aq) + Zn (s) $\longrightarrow$ 2Ag (s) + Zn^{2+} (aq), +1.56 V; (b) H^+ (aq) + e^- $\longrightarrow \frac{1}{2}H_2$ (g), Cd^{2+} (aq) + $2e^-$ $\longrightarrow$ Cd (s), Cd (s) + $2H^+$ (aq) $\longrightarrow$ Cd^{2+} (aq) + H_2 (g), + 0.40 V; (c) Cr^{3+} (aq) + $3e^-$ $\longrightarrow$ Cr (s), $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (aq) + e^- $\longrightarrow$ $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (aq), Cr^{3+} (aq) + 3 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (aq) $\longrightarrow$ Cr (s) + 3 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (aq), −1.10 V.

10.16 (a) Zn (s)|$ZnSO_4$ (aq)¦¦$CuSO_4$ (aq)|Cu (s), + 1.10 V; (b) Pt|H_2 (g)|HCl (aq)|AgCl (s)|Ag (s), +0.22 V; (c) Pt|H_2 (g)|H^+ (aq), H_2O (l)|O_2 (g)|Pt, +1.23 V.

10.17 (a) + 1.56 V; (b) +0.40 V; (c) −1.10 V.

10.18 (a) + 1.10 V; (b) +0.22 V; (c) + 1.23 V.

10.19 (a) −363 kJ mol^{-1}; (b) −405 kJ mol^{-1}.

10.20 (a) +0.324 V; (b) +0.45 V.

10.21 +1.92 V.

10.22 −0.62 V.

10.23 (a) 6.5×10^9; (b) 1.5×10^{12}.

10.24 +0.49 V; 4×10^{16}.

10.25 $1.80 \times 10^{-10} \longrightarrow 1.78 \times 10^{-10}$, $9.04 \times 10^{-7} \rightarrow 5.1 \times 10^{-7}$.

10.26 $E = E^{\ominus} - (RT/6F) \ln [(a(Cr^{3+})^2)/(a(Cr_2O_7^{2-})a(H^+)^{14})]$.

10.27 0.86.

10.28 0.

10.29 (a) 1×10^{-8} mol kg^{-1}; (b) 1×10^{-16}.

11.1 1.7 MW.

11.2 1.3×10^{-2} W.

11.3 262 nm.

11.4 2.42 cm s^{-1}.

11.5 332 pm.

11.6 8.83×10^{-28} kg m s^{-1}, 0.969 km s^{-1}.

11.7 50.6 nm.

11.8 0.70 nm.

11.9 $E/(10^{-19}$ J), $E/$(kg mol^{-1}): (a) 3.31, 199; (b) 3.61, 218; (c) 4.97, 299.

11.10 (a) 0.66 m s^{-1}; (b) 0.72 m s^{-1}; (c) 0.99 m s^{-1}.

11.11 21 m s^{-1}.

11.12 (a) 2.8×10^{18}; (b) $2,8 \times 10^{20}$.

11.13 6 kK.

11.14 (a) No hay emisión; (b) 3.19×10^{-19} J, 837 km s^{-1}.

11.15 (a) 7×10^{-19} J, 400 kJ mol^{-1}; (b) 7×10^{-20} J, 40 kJ mol^{-1}; (c) 7×10^{-34} J, 4×10^{-13} kJ mol^{-1}.

11.16 (a) 6.6×10^{-29} m; (b) 6.6×10^{-36} m; (c) 99.7 pm.

11.17 1.1×10^{-28} m s^{-1}, 1×10^{-27} m.

11.18 1.12×10^{-15} J.

12.1 (a) 1.81×10^{-19} J, 110 kJ mol^{-1}, 1.1 eV, 9.1×10^{3} cm^{-1}; (b) 6.6×10^{-19} J, 400 kJ mol^{-1}, 4.1 eV, 3.3×10^{4} cm^{-1}.

12.2 (a) 0.04; (b) 0.

12.3 $-(\hbar^2/2m)(d^2\psi/dx^2) = E\psi$, 0, $h^2/4L^2$.

12.4 $L/6$, $L/2$, $5L/6$.

12.5 3.

12.6 23 %.

12.7 4.30×10^{-21} J.

12.8 278 N m^{-1}.

12.9 2.63 μm.

12.10 3.72 μm.

12.11 (a) 3.3×10^{-34} J; (b) 3.3×10^{-33} J.

12.13 5.61×10^{-21} J.

12.14 $N = 1/(2\pi)^{1/2}$.

12.15 1.49×10^{-34} J s; 0, $\pm 1.05 \times 10^{-34}$ J s.

13.1 14.0 eV.

13.2 $r = 4a_0$, 0.

13.3 101 pm, 376 pm.

13.4 $N = 2/a_0^{3/2}$.

13.5 $\langle V \rangle = 2E(1s)$, $\langle T \rangle = -E(1s)$.

13.6 $r^* = 5.24a_0/Z$.

13.7 (Momento angular orbital/$\hbar$, nodos angulares, nodos radiales) = (a) 0, 0, 0; (b) 0, 0, 2; (c) $6^{1/2}$, 2, 0.

13.8 (a) $\frac{5}{2}$, $\frac{3}{2}$; (b) $\frac{7}{2}$, $\frac{5}{2}$.

13.9 1, 1.

13.10 (a) 1; (b) 9; (c) 25.

13.11 $L = 2$, $S = 0$, $J = 2$.

13.12 $r = 0.35a_0$.

13.13 (b, c).

13.14 (a) 2; (b) 6; (c) 10; (d) 18.

13.15 (a) [Ar]$3d^8$; (b) $S = 1$, $M_S = 0, \pm 1$, $S = 0$, $M_S = 0$.

13.16 (a) 1 (3), 0 (1); (b) $\frac{3}{2}$ (4), $\frac{1}{2}$ (2), $\frac{1}{2}$ (2).

13.17 $^3D_3$, $^3D_2$, $^3D_1$, $^1D_2$ con $^3D < {}^1D$.

13.18 (a) 0 (1); (b) $\frac{3}{2}$ (4), $\frac{1}{2}$ (2); (c) 2 (5), 1 (3), 0 (1).

13.19 (a) $^2S_{1/2}$; (b) $^2P_{3/2}$, $^2P_{1/2}$.

13.20 2.1 T.

14.1 (a) $1\sigma^2$ (1); (b) $1\sigma^2 2\sigma^{*2}$ (0); (c) $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4$ (2).
14.2 (a) $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^2$; (b) $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^2 2\pi^{*1}$; (c) $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^2$.
14.3 C_2.
14.4 La longitud de enlace de XeF^+ es más corta.
14.5 (a) g; (c) g; (d) u.
14.6 $\frac{1}{2}$, 0.
14.7 La longitud de enlace de N_2 es más corta.
14.10 (a, c).

15.1 E, C_3, $3\sigma_v$.
15.2 (a, b).
15.3 Sí.
15.6 i, σ_h.
15.8 (a) R_3; (b) C_{2v}; (c) D_{3h}; (d) $D_{\infty h}$.
15.9 (a) C_{2v}; (b) $C_{\infty v}$; (c) C_{3v}; (d) D_{2h}; (e) C_{2v}; (f) C_{2h}.
15.10 (a) C_{2v}; (b) C_{2h}.
15.11 Polares: NO_2, N_2O, $CHCl_3$ y *cis*-CHBr=CHBr. Quiral: ninguna.
15.12 d_{xy}.
15.13 $B_1(x)$, $B_2(y)$, $A_1(z)$.
15.14 (a) E_{1u}, A_{2u}; (b) B_{3u}, B_{2u}, B_{1u}.

16.1 (a) 0.0469 J m^{-3} s; (b) 1.33×10^{-13} J m^{-3} s; (c) 4.50×10^{-16} J m^{-3} s.
16.2 0.409 THz.
16.3 (a) 2.642×10^{-47} kg m^2; (b) 127.4 pm.
16.4 4.442×10^{-47} kg m^2, 165.9 pm.
16.5 232.1 pm.
16.6 106.5 pm, 115.6 pm.
16.7 20 475 cm^{-1}.
16.8 2699.77 cm^{-1}.
16.9 0.16 kN m^{-1}.
16.10 1.089 %.
16.11 328.7 N m^{-1}.
16.12 $4A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2$.
16.13 b y d.
16.14 b, c y d.
16.15 a, b y d.
16.16 $0.999\,999\,925 \times 660$ nm.
16.17 2.4×10^7 m s^{-1}, 8.4×10^5 K.
16.18 (a) 5×10 ps; (b) 5 ps.
16.19 (a) 53 cm^{-1}; (b) 0.53 cm^{-1}.
16.20 (a) 0.067; (b) 0.20.
16.21 HF (967.0 N m^{-1}), HCl (515.6 N m^{-1}), HBr (411.8 N m^{-1}), HI (314.2 N m^{-1}).
16.22 1580.38 cm^{-1}, 7.644×10^{-3}.
16.23 5.15 eV.
16.24 198.9 pm.
16.25 (a) 3; (b) 6; (c) 12.
16.26 (a) Todas; (b) tensión simétrica: Raman, tensión antisimétrica y flexión: IR.
16.27 Activa en Raman.

17.1 80 %.
17.2 6.28×10^3 L mol^{-1} cm^{-1}.
17.3 1.5 mmol L^{-1}.
17.4 5.44×10^7 L mol^{-1} cm^{-2}.
17.5 Dieno: 243 nm; buteno: 192 nm.
17.6 450 L mol^{-1} cm^{-1}.
17.7 159 L mol^{-1}, 23 %.
17.8 (a) 0.9 m; (b) 3 m.
17.9 (a) 5×10^7 L mol^{-1} cm^{-2}; (b) 2.5×10^6 L mol^{-1} cm^{-2}.

18.1 600 MHz.
18.2 $(-1.625 \times 10^{-26}$ J$) \times m_I$.
18.3 154 MHz.
18.4 (a) protón.
18.5 6.116×10^{-26} J.
18.6 (a) 5.87 T; (b) 38.3 T; (c) 23.4 T.
18.7 (a) 1×10^{-6}; (b) 5.1×10^{-6}; (c) 3.4×10^{-5}.
18.8 10.
18.9 (a) 11 μT; (b) 110 μT.
18.11 6.7×10^2 s^{-1}.
18.14 (b).
18.15 0.59 mT, 20 μs.
18.16 0.2 kT, 10 mT.
18.17 2.0022.
18.18 2.3 mT, 2.003.
18.19 330.2 mT, 332.2 mT, 332.8 mT, 334.8 mT, 1:1:1:1.
18.20 (a) 1:3:3:1; (b) 1:3:6:7:6:3:1.
18.21 (a) 331.9 mT; (b) 1.201 T.
18.22 $\frac{3}{2}$.

19.1 1
19.2 (a) 2.57×10^{27}; (b) 7.26×10^{27}.
19.3 2.83.
19.4 3.156.
19.5 2.45 kJ mol^{-1}.
19.6 354 K.
19.7 (a) 0.71; (b) 0.996.
19.8 (a) 5×10^{-5}, 0.4, 0.905; (b) 1.4; (c) 22 J mol^{-1}; (d) 1.6 J K^{-1} mol^{-1}; (e) 4.8 J K^{-1} mol^{-1}.
19.9 4303 K.
19.10 (a) 138 J K^{-1} mol^{-1}; (b) 146 J K^{-1} mol^{-1}.
19.11 5.18 J K^{-1} mol^{-1}.
19.12 a, b y d.

20.1 (a) $5R/2$; (b) $3R$; (c) $3R$.
20.2 NH_3: 1.33 y 1.11 (1.31); CH_4: 1.33 y 1.08 (1.31).
20.3 (a) 19.6; (b) 34.3.
20.4 (a) 1; (b) 2; (c) 2; (d) 12; (e) 3.

20.5 43.1, 23.36 K.
20.6 43.76 J K^{-1} mol^{-1}.
20.7 (a) 36.95, 80.08; (b) 36.7, 79.7.
20.8 72.5.
20.9 (a) 14.93 J K^{-1} mol^{-1}; (b) 25.65 J K^{-1} mol^{-1}.
20.10 −13.8 kJ mol^{-1}, −0.20 kJ mol^{-1}.
20.11 (a) 0.236*R*; (b) 0.193*R*.
20.12 11.5 J K^{-1} mol^{-1}.
20.13 (a) 9 J K^{-1} mol^{-1}; (b) 13 J K^{-1} mol^{-1}; (c) 15 J K^{-1} mol^{-1}.
20.14 9.57×10^{-15} J K^{-1}.
20.15 3.70×10^{-3}.

21.1 $(1, \frac{1}{2}, 0)$, $(1, 0, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.
21.2 (323), (110).
21.3 249 pm, 176 pm, 432 pm.
21.4 70.7 pm.
21.5 16°, 23°, 28°.
21.6 0.215 cm.
21.7 3.96×10^{-28} m^3.
21.8 4, 4.01 g cm^{-3}.
21.9 190 pm.
21.10 (111), (200), (311).
21.11 8.17°, 4.82°, 11.75°.
21.12 fcc.
21.13 $F_{hkl} = f$.
21.14 0.9069.
21.16 (a) 58.0 pm; (b) 102 pm.
21.17 0.340.
21.18 7.654 g cm^{-3}. La red fcc está expandida.
21.19 Expansión de 1.6 %.
21.21 7.9 km s^{-1}.
21.22 4.6 kV.
21.23 5.8°, 17°, 0.3°, 0.9°.

22.1 O_3 y H_2O_2, pero la rotación alrededor del enlace O-O en H_2O_2 anula la polaridad.
22.2 1.01×10^{-39} J^{-1} C^2 m^2 (9.1×10^{-24} cm^3), 1.7 D.
22.3 4.8.
22.4 1.42×10^{-39} J^{-1} C^2 m^2 (1.28×10^{-23} cm^3).
22.5 17 %, 23 %; no hay correlación.
22.6 (a) 0 (por simetría); (b) 0.7 D; (c) 0.4 D.
22.7 37 D a 11.7° respecto al eje de las *x*.
22.8 4.9 μD.
22.9 1.34.
22.10 18.
22.11 6.9×10^{-6}.
22.12 3.
22.13 -6.4×10^{-5} cm^3 mol^{-1}.

22.14 2.
22.15 4.326.
22.16 +0.016 cm^3 mol^{-1}.
22.17 222 T.

23.1 70 kg mol^{-1}, 71 kg mol^{-1}.
23.2 24 nm.
23.3 1.37×10^4.
23.4 3.08 μm, 3.08 nm.
23.5 100.
23.6 0.73 mm s^{-1}.
23.7 63 kg mol^{-1}.
23.8 31 kg mol^{-1}.
23.9 (a) 18 kg mol^{-1}; (b) 20 kg mol^{-1}.
23.10 0.24 mmol L^{-1}.
23.11 6.7 mmol L^{-1}.
23.12 3.4 Mg mol^{-1}.
23.13 4.3×10^5 *g*.
23.14 24 ns, 14 ps.

24.1 1.9×10^{20}.
24.2 104 mg.
24.3 4.1×10^{-2} J m^{-2} s^{-1}.
24.4 0.056 nm^2.
24.5 17 W, 17 W.
24.6 43 g mol^{-1}.
24.7 30 h.
24.8 0.142 nm^2.
24.9 205 kPa.
24.10 (a) 130 μP; (b) 130 μP; (c) 240 μP.
24.11 (a) 5.4 mJ K^{-1} m^{-1} s^{-1}, 8.1 mW; (b) 29 mJ K^{-1} m^{-1} s^{-1}, 44 mW.
24.12 138 μP, 390 pm.
24.13 5.4×10^{-3} J K^{-1} m^{-1} s^{-1}.
24.14 (a) 11 m^2 s^{-1}, 4.4×10^2 mol m^{-2} s^{-1}; (b) 1.1×10^{-5} m^2 s^{-1}, 4.4×10^{-3} mol m^{-2} s^{-1}; (c) 1.1×10^{-7} m^2 s^{-1}, 4.4×10^{-5} mol m^{-2} s^{-1}.
24.15 7.63×10^{-3} S m^2 mol^{-1}.
24.16 347 μm s^{-1}.
24.17 0.331.
24.18 13.83 mS m^2 mol^{-1}.
24.19 4.01×10^{-8} m^2 V^{-1} s^{-1}, 5.19×10^{-8} m^2 V^{-1} s^{-1}; 7.62×10^{-8} m^2 V^{-1} s^{-1}.
24.20 1.90×10^{-9} m^2 s^{-1}.
24.21 1.3 ks.
24.22 420 pm.
24.23 27 ps.
24.24 113 μm.
24.25 (a) 78 s; (b) 7.8×10^3 s.

25.1 C: 3.0 mol L^{-1} s^{-1}, D: 1.0 mol L^{-1} s^{-1}, A: 1.0 mol L^{-1} s^{-1}, B: 2.0 mol L^{-1} s^{-1}.

25.2 v: 0.50 mol L^{-1} s^{-1}, D: 1.5 mol L^{-1} s^{-1}, A: 1.0 mol L^{-1} s^{-1}, B: 0.50 mol L^{-1} s^{-1}.
25.3 L mol^{-1} s^{-1}; (a) k[A][B]; (b) $3k$[A][B].
25.4 $v = \frac{1}{2}k[A][B][C]$, L^2 mol^{-2} s^{-1}.
25.5 2.
25.6 2.
25.7 10.3 ks; (a) 499.7 Torr; (b) 480 Torr.
25.8 (a) 4.1×10^{-3} L mol^{-1} s^{-1}; (b) A: 2.6 ks, B: 7.4 ks.
25.9 (a) L mol^{-1} s^{-1}, L^2 mol^{-2} s^{-1}; (b) kPa^{-1} s^{-1}, kPa^{-2} s^{-1}.
25.10 2720 años.
25.11 (a) 45, 95 mmol L^{-1}; (b) 1, 51 mmol L^{-1}.
25.12 124 ks.
25.13 64.9 kJ mol^{-1}, 4.32×10^8 mol L^{-1} s^{-1}.
25.14 $v = k_2K^{1/2}[A_2]^{1/2}[B]$.
25.16 1.52 mmol L^{-1} s^{-1}.
25.17 1.9 MPa^{-1} s^{-1}.
25.18 7.1×10^5 s^{-1}, 7.63 ns.

26.1 $v = k_1k_2[O_3]^2/(k_1'[O_2] + k_2[O_3])$.
26.3 0.16 a 4.0 kPa.
26.4 3.3×10^{18}.
26.5 0.518.
26.6 $d[P]/dt = (k_1k_3[AH]^2[B])/(k_2[BH^+] + k_3[AH])$.
26.7 $d[AH]/dt = -k_{ef}[AH]$; k_{ef} es una combinación compleja de constantes de velocidad.

27.1 9.6×10^9 s^{-1}, 1.2×10^{35} m^{-3} s^{-1}.
27.2 (a) 0.018, 0.30; (b) 3.9×10^{-18}, 6.0×10^{-6}.
27.3 (a) 13 %, 1.2 %; (b) 130 %, 12 %.
27.4 1.7×10^{-2} L mol^{-1} s^{-1}.
27.5 3×10^{10} L mol^{-1} s^{-1}.
27.6 (a) 6.61×10^6 m^3 mol^{-1} s^{-1}; (b) 3.0×10^7 m^3 mol^{-1} s^{-1}.
27.7 7.4×10^9 L mol^{-1} s^{-1}; 0.14 μs.
27.8 1.2×10^{-3}.
27.9 1.9×10^8 mol L^{-1} s^{-1}.
27.10 69.7 kJ mol^{-1}, −25 J K^{-1} mol^{-1}.
27.11 +71.9 kJ mol^{-1}.
27.12 −96.6 J K^{-1} mol^{-1}.
27.13 −76 J K^{-1} mol^{-1}.
27.14 (a) −45.8 J K^{-1} mol^{-1}; (b) + 5.0 kJ mol^{-1}; (c) + 18.7 kJ mol^{-1}.
27.15 $k_D/k_H \approx 0.15$.
27.16 20.9 L^2 mol^{-2} min^{-1}.

28.1 (a) 1.07×10^{25} m^{-2} s^{-1}, 1.4×10^{18} m^{-2} s^{-1}; (b) 2.35×10^{24} m^{-2} s^{-1}, 3.1×10^{17} m^{-2} s^{-1}.
28.2 1.3×10^4 Pa.
28.3 3.4×10^5 s^{-1}.
28.4 12.7 m^2.
28.5 20.5 cm^3.
28.6 Quimioadsorción, 50 s.

28.7 $E_d = 610$ kJ mol^{-1}, $\tau_0 = 1.13 \times 10^{-13}$ s, $A = 6.15 \times 10^{12}$ s^{-1}.
28.8 (a) 0.21 kPa; (b) 22 kPa.
28.9 0.83, 0.36.
28.10 (a) 40 ps, 0.6 ps; (b) 20 Ts, 7 μs.
28.11 15 kPa.
28.12 0 sobre oro, 1 sobre platino.
28.13 −13 kJ mol^{-1}.
28.14 700 kJ mol^{-1}; (a) 1.2×10^{97} min; (b) 2.8×10^{-6} min.

29.1 0.24 GV m^{-1}.
29.2 138 mV.
29.3 2.8 mA cm^{-2}.
29.4 Aumenta × 50.
29.5 (a) 0.17 mA cm^{-2}; (b) 0.17 mA cm^{-2}.
29.6 0.99 A m^{-2}.
29.7 0.2 μmol L^{-1}.
29.8 (a) 0.31 mA cm^{-2}; (b) 5.41 mA cm^{-2}; (c) −2.19 mA cm^{-2}.
29.9 $a(Fe^{3+})/a(Fe^{2+}) = 0.1$: 684 mA cm^{-2}; $a(Fe^{3+})/a(Fe^{2+}) = 1$: 215 mA cm^{-2}; $a(Fe^{3+})/a(Fe^{2+}) = 10$: 68 mA cm^{-2}.
29.10 108 mV.
29.11 (a) 4.9×10^{15} cm^{-2} s^{-1}, 3.8 s^{-1}; (b) 1.6×10^{16} cm^{-2} s^{-1}, 12 s^{-1}; (c) 3.1×10^{7} cm^{-2} s^{-1}, 2.4×10^{-8} s^{-1}.
29.12 (a) 33 Ω; (b) 33 GΩ.
29.15 Sí.
29.16 No.
29.17 +1.30 V, 0.13 W.
29.18 (a) + 1.23 V; (b) + 1.06 V.
29.19 Fe, Al, Co y Cr si no hay O_2; todos si hay O_2.
29.20 1.2 mm año^{-1}.

Respuestas a los ejercicios "b"

1.1 146 kPa.
1.2 (a) 10.5 bar; (b) 10.4 bar.
1.3 (a) 8.04×10^2 Torr; (b) 1.07 bar.
1.4 92.4 K.
1.5 119 kPa.
1.6 2.67×10^3 kg.
1.7 $8.206\,15 \times 10^{-2}$ L atm mol^{-1} K^{-1}, 31.9987 g mol^{-1}.
1.8 P_4.
1.9 2.6 kg.
1.10 (a) 3.14 L; (b) 212 Torr.
1.11 16.4 g mol^{-1}.
1.12 −270°C.
1.13 (a) 7.079, (b) 1.
1.14 (a) 475 m s^{-1}; (b) 40 km; (c) 0.01 s^{-1}.
1.15 2.4×10^7 Pa.
1.16 4.1×10^{-7} m.

1.17 9.9×10^8.
1.18 (a) 3.7×10^{-9} m; (b) 5.5×10^{-8} m; (c) 4.1×10^{-5} m.
1.19 9.6×10^{-2}.
1.20 (a) 1.0 atm, 270 atm; (b) 0.99 atm, 180 atm.
1.21 0.131 L mol^{-1}, 25.7 atm, 109 K.
1.22 (a) 1.12; (b) 2.7 L mol^{-1}, repulsivas.
1.23 (a) 0.124 L mol^{-1}; (b) 0.108 L mol^{-1}.
1.24 (a) 31.728 L mol^{-1}, 0.996; (b) 0.996.
1.25 (a) 8.7 mL; (b) −0.15 L mol^{-1}.
1.26 (a) 0.63, 0.37; (b) $p(N_2)$ = 2.5 atm, $p(H_2)$ = 1.5 atm; (c) 4.0 atm.
1.27 a = 3.16 L^2 atm mol^{-2}, b = 0.493 L mol^{-1}, r = 1.94×10^{-10} m.
1.28 (a) 1276 K; (b) 1.286×10^{-10} m.
1.29 (a) 2.6 atm, 881 K; (b) 2.2 atm, 718 K; (c) 1.4 atm, 356 K.
1.30 0.13 L mol^{-1}, 0.67.

2.1 (a) 4.9×10^3 J; (b) 1.9×10^3 J.
2.2 59 J.
2.3 −91 J.
2.4 $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$; (a) $w = -1.62$ kJ, $q = +1.62$ kJ; (b) $w = -1.38$ kJ, $q = +1.38$ kJ; (c) $w = q = 0$.
2.5 p_2 = 143 kPa, $w = 0$, $q = \Delta U = +3.28$ kJ.
2.6 (a) −19 J; (b) −52.8 J.
2.7 6.01 J.
2.8 $q = \Delta H = -70.6$ kJ, $w = +5.60 \times 10^3$ J, $\Delta U = -65.0$ kJ.
2.9 −188 J.
2.10 3.07×10^4 kJ.
2.11 (a) $q = \Delta H = +14.9$ kJ, $w = -831$ J, $\Delta U = +14.1$ kJ; (b) $q = \Delta U = +14.1$ kJ, $w = 0$, $\Delta H = +14.9$ kJ.
2.12 200 K.
2.13 −325 J.
2.14 8.5 Torr.
2.15 p_i = 1.9 atm, p_f = 0.46 atm.
2.16 −199 kJ mol^{-1}.
2.17 $C_{p,m}$ = 53 J K^{-1} mol^{-1}, $C_{V,m}$ = 45 J K^{-1} mol^{-1}.
2.18 $q_p = \Delta H = -2.3$ kJ, C = 0.18 kJ K^{-1}.
2.19 $\Delta H = q = +2.0$ kJ mol^{-1}, $\Delta U = +1.6$ kJ mol^{-1}.
2.20 $q = 0$, $w = \Delta U = -3.5$ kJ, $\Delta T = -24$ K, $\Delta H = -4.5$ kJ.
2.21 $q = 0$, $w = \Delta U = +2.4$ kJ, $\Delta H = +3.1$ kJ, V_f = 14 L, $p_f = 3.8 \times 10^5$ Pa.
2.22 20 L, 275 K, −0.75 kJ.
2.23 1.8×10^{-3} cm^3.
2.24 $q = 0$, $w = \Delta U = -36$ J, $\Delta T = -0.57$ K, $\Delta H = -50$ J.
2.25 (a) 164 K; (b) 171 K.
2.26 $q = \Delta H = +24$ kJ, $w = -1.6$ kJ, $\Delta H = +22.4$ kJ.
2.27 −3053.6 kJ mol^{-1}.
2.28 −126 kJ mol^{-1}.
2.29 −1152 kJ mol^{-1}.
2.30 −324.83 kJ mol^{-1}.
2.31 451 J K^{-1}.

2.32 69.3 $J\ K^{-1}$, 63.1 K.

2.33 (a) -2.81×10^3 kJ mol^{-1}; (b) -2.81×10^3 kJ mol^{-1}; (c) -1.27×10^3 kJ mol^{-1}.

2.34 84.40 kJ mol^{-1}.

2.35 1.90 kJ mol^{-1}.

2.36 39 kJ, 16 m.

2.37 (a) -2857 kJ mol^{-1}; (b) -2851 kJ mol^{-1}.

2.38 (a) ν(C(s, diamante)) = -1, ν(C(s, grafito)) = $+1$, exotérmica; (b) $\nu(Fe_3O_4) = -1$, $\nu(CO) = -1$, $\nu(FeO) = +3$, $\nu(CO_2) = +1$, endotérmica; (c) $\nu(FeO) = -3$, $\nu(CO_2) = -1$, $\nu(Fe_3O_4) = +1$, $\nu(CO) = +1$, exotérmica.

2.39 (a) -32.88 kJ mol^{-1}; (b) -55.84 kJ mol^{-1}.

2.40 (a) -589.56 kJ mol^{-1}, -582.13 kJ mol^{-1}; (b) -26.48 kJ mol^{-1}, -241.82 kJ mol^{-1}.

2.41 -760.3 kJ mol^{-1}.

2.42 $+52.5$ kJ mol^{-1}.

2.43 -566.93 kJ mol^{-1}.

2.44 -175 kJ mol^{-1}, -173 kJ mol^{-1}, -176 kJ mol^{-1}.

2.45 -1587 kJ mol^{-1}.

2.46 (a) -229.6 kJ mol^{-1}; (b) -160.5 kJ mol^{-1}.

3.2 $dz = dx/[(1 + y)^2 - 2x dy/(1 + y)^3]$.

3.3 (a) $(3x^2 - 2y^2)dx - 4xy dy$.

3.4 $dz = (2xy + y^2)dx + (x^2 + 2xy)\,dy$.

3.5 $(\partial C_p/\partial p)_T = [\partial(\partial H/\partial p)_T/\partial T]_p$.

3.7 $dp = (\partial p/\partial V)_T dV + (\partial V/\partial T)_V dT$, $d \ln p = (1/p\kappa_T)(\alpha dT - dV/V)$.

3.8 0, 0.

3.9 $\kappa_T = 1/p$, $\alpha = 1/T$.

3.10 0.48 K atm^{-1}.

3.11 $\Delta U_m = +130$ J mol^{-1}, $q = +7.75$ kJ mol^{-1}, $w = -7.62$ kJ mol^{-1}.

3.12 $1.27 \times 10^{-3}\ K^{-1}$.

3.13 3.6×10^2 atm.

3.14 -41.2 J atm^{-1} mol^{-1}, 27.2 kJ.

3.15 340 kPa.

4.1 (a) $1.8 \times 10^2\ J\ K^{-1}$; (b) $1.5 \times 10^2\ J\ K^{-1}$.

4.2 152.65 $J\ K^{-1}$ mol^{-1}.

4.3 9.08 $J\ K^{-1}$.

4.4 $-7.3\ J\ K^{-1}$.

4.5 $q = 0$, $\Delta S = 0$, $\Delta U = w = +2.75$ kJ, $\Delta H = +3.58$ kJ.

4.6 6.9 $J\ K^{-1}$.

4.7 No reversible.

4.8 (a) -58.2 kJ; (b) $-193\ J\ K^{-1}$.

4.9 17 $J\ K^{-1}$.

4.10 6.00 L.

4.11 0.2 $J\ K^{-1}$.

4.12 $\Delta H_{total} = 0$, $\Delta S_{total} = +24\ J\ K^{-1}$.

4.13 (a) 0; (b) -230 J; (c) -230 J; (d) -5.3 K; (e) $+3.21\ J\ K^{-1}$.

4.14 (a) $+104.6\ J\ K^{-1}$; (b) $-104.6\ J\ K^{-1}$.

4.15 (a) $-21.0\ J\ K^{-1}$ mol^{-1}; (b) $+512\ J\ K^{-1}$ mol^{-1}.

4.16 (a) -212.40 kJ mol^{-1}; (b) -5798 kJ mol^{-1}.

4.17 (a) -212.55 kJ mol^{-1}; (b) -5798 kJ mol^{-1}.
4.18 -86.2 kJ mol^{-1}.
4.19 -197 kJ mol^{-1}.
4.20 (a) $+3.0$ J K^{-1}, -3.0 J K^{-1}, 0; (b) $+3.0$ J K^{-1}, 0, $+3.0$ J K^{-1}; 0, 0, 0.
4.21 $\Delta S = \frac{3}{2} nR \ln 3$.
4.22 2108.11 kJ mol^{-1}.
4.23 (a) 0.500; (b) 0.50 kJ; (c) 0.5 kJ.

5.1 (Relaciones de Maxwell) = $-\alpha V$.
5.2 -2.0 J.
5.3 -42.8 J K^{-1}.
5.4 3.2 kJ.
5.5 (a) 274 kPa; (b) 3.45 kJ.
5.6 2.71 kJ mol^{-1}.
5.7 -0.93 kJ mol^{-1}.
5.8 -1.92×10^{-7} Pa^{-1}, 10^{-6}.
5.9 200 J.
5.10 $+2.88$ kJ mol^{-1}.
5.11 $V = (RT/p)(1 + B'p/RT + C'p^2/RT + D'p^3/RT)$.

6.1 23°C.
6.2 2.4 kJ mol^{-1}, 5.5 J K^{-1} mol^{-1}.
6.3 25.25 kJ mol^{-1}.
6.4 (a) 31.11 kJ mol^{-1}; (b) 276.9 K.
6.5 272 K.
6.6 3.6 kg s^{-1}.
6.7 Sí, $p \geq 3$ Torr.
6.8 (a) El gas se expande; (b) el gas se contrae; (c) el gas congela; (d) el sólido sublima; (e) el gas se expande.
6.9 (a) 29 kJ mol^{-1}; (b) 0.22 atm, 0.76 atm.
6.10 272.40 K.
6.11 6.73×10^{-2}.
6.12 5.92 kPa.
6.13 7.12×10^{-2} N m^{-1}.
6.14 2.04×10^5 Pa.

7.1 843.5 cm^3.
7.2 18 cm^3.
7.3 8.2×10^3 kPa.
7.4 1.5×10^2 kPa.
7.5 7.1 K kg mol^{-1}, 4.99 K kg mol^{-1}.
7.6 270 g mol^{-1}.
7.7 178 g mol^{-1}.
7.8 -0.077°C.
7.9 6.34×10^{-2} J K^{-1}, -17.3 J.
7.10 -3.43 kJ, $+11.5$ J K^{-1}, 0.
7.11 (a) $n_B/n_E = 1$; (b) $m_B/m_E = 0.7358$.

7.12 N_2: 0.51 mmol kg^{-1}; O_2: 0.27 mmol kg^{-1}.
7.13 0.0067 mol L^{-1}.
7.14 −0.52°C.
7.15 11 kg Pb/1 kg Bi.
7.16 14.0 kg mol^{-1}.
7.17 $a = 0.9701$, $\gamma = 0.980$.
7.18 −3.54 kJ mol^{-1}, 212 Torr.
7.19 $a_A = 0.436$, $a_B = 0.755$, $\gamma_A = 1.98$, $\gamma_B = 0.968$.

8.1 $x_A = 0.5$, $y_A = 0.5$.
8.2 73.4 kPa, $x_A = 0.653$.
8.3 (a) sí; (b) $y_A = 0.458$, $y_B = 0.542$.
8.4 (a) 48 Torr; (b) $y_B = 0.77$, $y_T = 0.23$; (c) 34 Torr.
8.5 (a) $y_A = 0.81$; (b) $x_A = 0.67$, $y_A = 0.925$.
8.6 3.
8.7 (a) $C = 1$, $P = 2$; (b) $C = 2$, $P = 2$.
8.8 (a) $C = 2$, $P = 2$; (b) $F = 2$.
8.13 $x_B \approx 0.53$ a T_2 y $x_B \approx 0.82$ a T_3.
8.15 (a) $x_B \approx 0.75$; (b) $x_{AB_2} \approx 0.8$; (c) $x_{AB_2} \approx 0.6$.
8.16 Aparece una disolución sólida con $x(ZrF_4) = 0.24$ a 855°C. La disolución sólida se continúa formando y su contenido en ZrF_4 aumenta hasta que alcanza $x(ZrF_4) = 0.40$ a 820°C. A esta temperatura toda la muestra es sólida.

9.1 +18.18 kJ mol^{-1}.
9.2 0.98.
9.3 (a) 0; (b) 0.168; (c) 4.41 kJ mol^{-1}.
9.4 (a) 0.24; (b) +19 kJ mol^{-1}; (c) 2.96.
9.5 (a) −308.84 kJ mol^{-1}, 1.3×10^{54}; (b) −306.52 kJ mol^{-1}, 3.5×10^{49}.
9.6 (a) 0.178 (A), 0.31 (B), 0.116 (C), 0.674 (D); (b) 9.6; (c) 9.6; (d) −5.6 kJ mol^{-1}.
9.7 1.4×10^3 K.
9.8 +7.2 kJ mol^{-1}, −21 J K^{-1} mol^{-1}.
9.9 −41.0 kJ mol^{-1}.
9.10 No hay cambio.
9.11 1.6×10^{-2}.
9.12 (b).
9.13 (b).
9.14 (a) +39 kJ mol^{-1}; (b) −39 kJ mol^{-1}.
9.15 (a) 9.24; (b) −12.9 kJ mol^{-1}; (c) +161 kJ mol^{-1}; (d) + 248 J K^{-1} mol^{-1}.
9.16 397 K.
9.17 (a) 1.5×10^{-5}, 4.82; (b) 3.21.
9.18 (a) 8.37; (b) 8.74; (c) 5.07.
9.19 7.38.
9.21 (a) Anilina e ion anilinio; (b) ion etilamonio y etilamina.

10.1 −65.49 kJ mol^{-1}.
10.2 9.3×10^{-15} mol kg^{-1}.
10.3 −363 kJ mol^{-1}.
10.4 (a) $3b/b^{\ominus}$; (b) $15b/b^{\ominus}$; (c) $15b/b^{\ominus}$.

10.5 0.320.

10.6 (a) 45 g; (b) 38.8 g.

10.7 0.100 mol kg^{-1}.

10.8 $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^2 \gamma_-^3)^{1/5}$.

10.9 0.661.

10.10 47.1 %.

10.11 1.3.

10.12 −128.8 kJ mol^{-1}.

10.13 +56.3 mV.

10.14 Cd (s)|CD $(OH)_2$ (s)|OH^- (aq)|Ni $(OH)_2$ (s)|Ni $(OH)_3$ (s)|Pt, L: Cd (s) + $2OH^-$ (aq) $\longrightarrow$ Cd $(OH)_2$ (s) + $2e^-$, R: Ni $(OH)_3$ (s) + e^- $\longrightarrow$ Ni $(OH)_2$ (s) + OH^- (aq).

10.15 (a) Ag_2CrO_4 (s) + $2e^-$ $\longrightarrow$ 2Ag (s) + CrO_4^{2-} (aq), Cl_2 (g) + $2e^-$ $\longrightarrow$ $2Cl^-$ (aq), Ag_2CrO_4 (s) + $2Cl^-$ (aq) $\longrightarrow$ 2Ag (s) + CrO_4^{2-} (aq) + Cl_2 (g), −0.91 V; (b) Sn^{4+} (aq) + $2e^-$ $\longrightarrow$ Sn^{2+} (aq), Fe^{3+} (aq) + e^- $\longrightarrow$ Fe^{2+} (aq), Sn^{4+} (aq) + $2Fe^{2+}$ (aq) $\longrightarrow$ Sn^{2+} (aq) + $2Fe^{3+}$ (aq), −0.62 V; (c) MnO_2 (s) + $4H^+$ (aq) + $2e^-$ $\longrightarrow$ Mn^{2+} (aq) + $2H_2O$ (l), Cu^{2+} (aq) + $2e^-$ $\longrightarrow$ Cu (s), Cu (s) + MnO_2 (s) + $4H^+$ (aq) $\longrightarrow$ Cu^{2+} (aq) + Mn^{2+} (aq) + $2H_2O$ (l), + 0.89 V.

10.16 (a) Na (s)|NaOH (aq)|H_2 (g), Pt, +1.88 V; (b) Pt, H_2 (g)|HI (aq)|I_2 (s), Pt, +0.54 V; (c) Pt|H_2 (g)|H_2O (l)|H_2 (g)|Pt, 0.83 V.

10.17 (a) −0.91 V; (b) −0.62 V; (c) +0.89 V.

10.18 (a) +1.88 V; (b) + 0.54 V; (c) +0.83 V.

10.19 (a) −291 kJ mol^{-1}; (b) + 122 kJ mol^{-1}.

10.20 (a) −2.455 V; (b) + 1.627 V.

10.21 (a) $E = E^{\ominus} - (2RT/F) \ln(\gamma_{\pm} b)$; (b) −89.89 kJ mol^{-1}; (c) +0.223 V.

10.22 −1.24 V, +239 kJ mol^{-1}, + 300.3 kJ mol^{-1}, +237 kJ mol^{-1} a 35°C.

10.23 (a) 1.7×10^{16}; (b) 8.2×10^{-7}.

10.24 +0.20 V.

10.25 AgI: 1.4×10^{-16}; Bi_2S_3: 3.2×10^{-98}; no hay diferencia significativa.

10.26 $E = E^{\ominus} - (RT/5F) \ln\{a(Mn^{2+})/[a(MnO_4^-)\, a(H^+)^8]\}$.

10.27 9.72.

10.28 0.

10.29 (a) 10^{-20} mol L^{-1}; (b) 10^{-98}.

11.1 2.5×10^2 W.

11.2 1.36×10^{-8} W.

11.3 1.15 μm.

11.4 1.3×10^{-5} m s^{-1}.

11.5 1.6×10^6 m s^{-1}.

11.6 1.89×10^{-27} kg m s^{-1}, 0.565 m s^{-1}.

11.7 38.4 nm.

11.8 5.8×10^{-6} m.

11.9 (a) 9.93×10^{-19} J, 5.98×10^5 J mol^{-1}; (b) 1.32×10^{-15} J, 7.98×10^8 J mol^{-1}; (c) 1.99×10^{-23} J, 12.0 J mol^{-1}.

11.10 (a) 0.499 m s^{-1}; (b) 665 m s^{-1}; (c) 9.9×10^{-6} m s^{-1}.

11.11 158 m s^{-1}.

11.12 (a) 3.52×10^{17} s^{-1}; (b) 3.52×10^{18} s^{-1}.

11.13 1800 K.

11.14 (a) 0; (b) 6.84×10^{-19} J, 1.23×10^6 m s^{-1}.

11.15 (a) 2.65×10^{-19} J, 160 kJ mol^{-1}; (b) 3.00×10^{-19} J, 181 kJ mol^{-1}; (c) 6.62×10^{-31} J, 4.0×10^{-10} kJ mol^{-1}.

11.16 (a) 1.23×10^{-10} m; (b) 3.9×10^{-11} m; (c) 3.88×10^{-12} m.

11.17 $\Delta x = 100$ pm, $\Delta v = 5.8 \times 10^5$ m s^{-1}.

11.18 1.67×10^{-16} J.

12.1 (a) 2.14×10^{-19} J, 1.29×10^2 kJ mol^{-1}, 1.34 eV, 1.08×10^4 cm^{-1}; (b) 3.48×10^{-19} J, 2.10×10^2 kJ mol^{-1}, 2.17 eV, 1.75×10^4 cm^{-1}.

12.2 (a) 0.03; (b) 0.03.

12.3 $\langle \hat{p} \rangle = 0$, $\langle \hat{p}^2 \rangle = h^2/L^2$.

12.4 $L/10$, $3L/10$, $L/2$, $7L/10$, $9L/10$.

12.5 6.

12.6 $n = 7.26 \times 10^{+10}$, $\Delta E = 1.76 \times 10^{-31}$ J, $\lambda = 27.5$ pm; se puede tratar clásicamente.

12.7 3.92×10^{-21} J.

12.8 260 N m^{-1}.

12.9 13.2 μm.

12.10 18.7 μm.

12.11 (a) 2.2×10^{-29} J; (b) 3.14×10^{-20} J.

12.13 2.3421×10^{-20} J.

12.15 Módulo: 2.58×10^{-34} J s^{-1}; proyecciones: 0, $\pm 1.0546 \times 10^{-34}$ J s y 2.11094×10^{-34} J s.

13.1 1.94×10^{-18} J.

13.2 $r = 11.5a_0/Z$, $3.53a_0/Z$, 0.

13.3 $r = 0$, $6a_0$.

13.4 $N = \frac{1}{4}(2\pi a_0^3)^{-1/2}$.

13.5 $\langle E_C \rangle = \hbar^2 Z^2/8ma_0^2$, $\langle V \rangle = -Z^2e^2/16\pi\varepsilon_0 a_0$.

13.6 $P_{3s} = 4\pi r^2 (1/4\pi)(1/243)(Z/a_0)^3 (6 - 6\rho + \rho^2)^2 e^{-\rho}$, $r = 0.74a_0/Z$, $4.19a_0/Z$ y $13.08\ a_0/Z$.

13.7 (a) 2.45×10^{-34} J s, 2, 1; (b) 1.49×10^{-34} J s, 1, 0; (c) 1.49×10^{-34} J s, 1, 1.

13.8 (a) $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$; (b) $\frac{9}{2}$, $\frac{11}{2}$.

13.9 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2.

13.10 (a) 1; (b) 64; (c) 25.

13.11 $S = 1$, $L = 3$, $J = 4$, $(2S + 1) = 3$ es la multiplicidad.

13.12 (a) 110 pm, 20.1 pm; (b) 86 pm, 29.4 pm.

13.13 (b).

13.14 (a) 2; (b) 10; (c) 14; (d) 22.

13.15 $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^3$, S: $\frac{1}{2}$ o $\frac{3}{2}$, M_S: $\pm\frac{1}{2}$, $\pm\frac{3}{2}$.

13.16 (a) 2 (5), 1 (3), 0 (1); (b) $\frac{5}{2}$ (6), $\frac{3}{2}$ (4), $\frac{1}{2}$ (2).

13.17 $^1F_3$; $^3F_4$, $^3F_3$, $^3F_2$; $^1D_2$; $^3D_3$, $^3D_2$, $^3D_1$; $^1P_1$; $^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$; $^3F_2$, es más bajo.

13.18 (a) $J = 3, 2, 1$ (7, 5, 3 estados); (b) $J = \frac{7}{2}, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$ (8, 6, 4, 2 estados); (c) $J = \frac{9}{2}, \frac{7}{2}$ (10, 8).

13.19 (a) $^2D_{5/2}$, $^2D_{3/2}$; (b) $^2P_{3/2}$, $^2P_{1/2}$.

13.20 1.68 T.

14.1 (a) $1\sigma^2 2\sigma^{*1}$; (b) $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^2$; (c) $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^{*2}$.

14.2 (a) $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^{*4}$; (b) $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^2$; (c) $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^{*3}$.

14.3 (a) C_2, CN; (b) NO, O_2, F_2.

14.4 $1\sigma^2 1\pi^4 2\pi^{*2}$, la longitud de enlace de BrCl es más corta.

14.5 a_{2u}, e_{1g}, e_{2u}, b_{2g}; por tanto las paridades son u, g, u, g.

14.6 3, u.

14.7 O_2^+, O_2, O_2^-, O_2^{2-}.

14.8 $N = 1/(1 + 2\lambda S + \lambda^2)^{1/2}$.

14.9 $N(0.844A - 0.145B)$.

14.10 Ninguna.

14.12 (a) $a_{2u}^2 e_{1g}^4 e_{2u}^1$, $7\alpha + 7\beta$; (b) $a_{2u}^2 e_{1g}^3$, $5\alpha + 7\beta$.

15.1 4 ejes C_3 (cada eje C-Cl), 4 ejes C_2 (biseccionando los ángulos Cl-C-Cl), 3 ejes S_4 (los mismos que los ejes C_2) y 6 planos de simetría diedrales (cada plano Cl-C-Cl).

15.2 (a).

15.3 Necesariamente 0.

15.4 Prohibida.

15.6 T_d: (S_4 y S_1); T_h: (S_2).

15.8 (a) $C_{\infty v}$; (b) D_3; (c) C_{4v}; (d) C_s.

15.9 (a) 3 ejes C_2, 3 planos de simetría, centro de inversión; D_{2h}; (b) eje C_2, $2\sigma_v$; D_{2h}; (c) *orto* y *meta:* eje C_2, $2\sigma_v$; C_{2v}; *para*: 3 ejes C_2, 3 planos de simetría, centro de inversión; D_{2h}.

15.10 (a) $C_{\infty v}$; (b) D_{5h}; (c) C_{2v}; (d) D_{3h}; (e) O_h; (f) T_d.

15.11 (a) *o*-diclorobenceno, *m*-diclorobenceno, HF, XeO_2F_2; (b) ninguna.

15.12 NO_3^-: p_x y p_y; SO_3: todos los orbitales *d* excepto d_{z^2}.

15.13 A_2.

15.14 (a) B_{3u}, B_{2u}, B_{1u}; (b) A_{2u}, E_{1u}.

15.15 Sí.

16.1 (a) 7.73×10^{-32} J m^{-3} s; (b) 6.2×10^{-28} J m^{-3} s.

16.2 3.4754×10^{-11} s^{-1}.

16.3 (a) 3.307×10^{-47} kg m^2; (b) 141.4 pm.

16.4 5.420×10^{-46} kg m^2, 162.8 pm.

16.5 116.21 pm.

16.6 116.1 pm, 155.9 pm.

16.7 20 603 cm^{-1}.

16.8 2347.16 cm^{-1}.

16.9 0.71 N m^{-1}.

16.10 28.4 %.

16.11 245.9 N m^{-1}.

16.12 $A_{1g} + A_{2g} + E_{1u}$.

16.13 Todas.

16.14 Todas excepto (d) N_2.

16.15 Todas excepto (c) SF_6.

16.16 6.36×10^7 m s^{-1}.

16.17 3.59×10^7 m s^{-1}, 1.19×10^6 K.

16.18 (a) 1.59 ns; (b) 2.48 ps.

16.19 (a) 1.6×10^2 MHz; (b) 16 MHz.

16.20 (a) 0.212; (b) 0.561.

16.21 3002.3 cm^{-1} (DF), 2143.7 cm^{-1} (DCl), 1885.8 cm^{-1} (DBr), 1640.1 cm^{-1} (DI).

16.22 2374.05 cm^{-1}, 6.087×10^{-3}.

16.23 3.235×10^4 cm^{-1}, 4.01 eV.

16.24 141.78 pm.

16.25 (a) 30; (b) 42; (c) 13.

16.26 (a) IR: A_2'', E', Raman: A_1', E'; (b) IR: A_1, E, Raman: A_1, E.
16.27 (a) Inactiva; (b) activa.

17.1 22.2 %.
17.2 7.9×10^5 cm^2 mol^{-1}.
17.3 1.33×10^{-3} mol L^{-1}.
17.4 1.56×10^8 L mol^{-1} cm^{-2} (1.56×10^9 m mol^{-1}).
17.5 Aumenta.
17.6 552 L mol^{-1} cm^{-1}.
17.7 128 L mol^{-1} cm^{-1}, 0.13.
17.8 (a) 0.020 cm; (b) 0.033 cm.
17.9 1.39×10^8 L mol^{-1} cm^{-2} (1.39×10^9 m mol^{-1}).
17.10 Más intensa.

18.1 649 MHz.
18.2 $E_{\pm 1} = \mp 2.35 \times 10^{-26}$ J, 0.
18.3 47.3 MHz.
18.4 (b).
18.5 3.523 T.
18.6 (a) 97.5 T, 244 T; (b) 7.49 T, 18.7 T; (c) 17.4 T, 43.5 T.
18.7 (a) 4.3×10^{-7}; (b) 2.2×10^{-6}; (c) 1.34×10^{-5}.
18.8 (a) 1; (b) 10.
18.9 (a) 4.2×10^{-6} T; (b) 3.63×10^{-5} T.
18.10 El espectro es más estrecho a 650 MHz.
18.11 2.9×10^3 s^{-1}.
18.12 203 MHz.
18.14 Ninguna.
18.15 9.40×10^{-4} T, 6.25 μs.
18.16 1.3 T.
18.17 2.0022.
18.18 2.2 mT, 1.992.
18.19 Ocho líneas a ($332.8 \pm 1.055 \pm 1.435 \pm 1.445$) mT, todas de igual intensidad (en un espectrofotómetro de alta resolución).
18.20 Un triplete (1:2:1) de cuadrupletes (1:3:3:1).
18.21 (a) 332.3 mT; (b) 1209 mT.
18.22 1.

19.1 623 K.
19.2 (a) 15.9 pm, 5.04 pm; (b) 2.47×10^{26}, 7.82×10^{27}.
19.3 187.9.
19.4 4.006.
19.5 7.605 kJ mol^{-1}.
19.6 213 K.
19.7 (a) 0.997, 0.994; (b) 0.99999, 0.99998.
19.8 (a) 1.00 K: $n_2/n_1 = 1.39 \times 10^{-11}$, $n_3/n_1 = 1.93 \times 10^{-22}$; 25.0 K: $n_2/n_1 = 0.368$, $n_3/n_1 = 0.135$; 100 K: $n_2/n_1 = 0.779$, $n_3/n_1 = 0.607$; (b) 1.503; (c) 88.3 J mol^{-1}; (d) 3.53 J K^{-1} mol^{-1}; (e) 6.92 J K^{-1} mol^{-1}.
19.9 50.2 K.

19.10 (a) 147 J K^{-1} mol^{-1}; (b) 169.6 J K^{-1} mol^{-1}.
19.11 10.7 J K^{-1} mol^{-1}.
19.12 (a).

20.1 (a) $3R$, $6R$; (b) $3R$, $21R$; (c) $2.5R$, $6.5R$. (En cada caso el primer valor no considera contribución vibracional; el segundo, contribución vibracional completa.)
20.2 con: 1.15; sin: 1.40; experimental: 1.29.
20.3 (a) 143; (b) 251.
20.4 (a) 2; (b) 2; (c) 6; (d) 24; (e) 4.
20.5 5840, 0.8479 K.
20.6 84.57 J K^{-1} mol^{-1}.
20.7 (a) 2.50×10^3, 5.43×10^3 (b) la misma.
20.8 (a) 8.03×10^3; (b) 1.13×10^4.
20.9 (a) 5.70 J K^{-1} mol^{-1}; (b) 14.83 J K^{-1} mol^{-1}.
20.10 −20.1 kJ mol^{-1}, −110 J mol^{-1}.
20.11 −3.65 kJ mol^{-1}.
20.12 14.90 J K^{-1} mol^{-1}.
20.14 191.4 J K^{-1} mol^{-1}, la entropía residual es despreciable.
20.15 ≈ 0.25.

21.1 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.
21.2 $(3, 1, \bar{3})$, $(6, 4, 3)$.
21.3 214 pm, 174 pm, 87.2 pm.
21.4 86.7 pm.
21.5 38.2°, 44.4°, 64.6°.
21.6 0.054 cm.
21.7 1.2582 nm^3.
21.8 5, 2.90 g cm^{-3}.
21.9 182 pm.
21.10 (110), (110), (200).
21.11 4.166°, 3.000°, 7.057°.
21.12 Cúbica centrada en el cuerpo.
21.13 $2f$ para $h + k + l$ par; 0 para $h + k + l$ impar.
21.14 $\frac{2}{3}$.
21.16 (a) 57 pm; (b) 111 pm.
21.17 0.370.
21.18 3.61×10^5 g mol^{-1}.
21.19 Contracción.
21.21 252 pm.
21.22 (a) 39 pm; (b) 12 pm; (c) 6.1 pm.
21.23 neutrón: 0°, 14.0°; electrón: 0°, 0.72°.

22.1 SF_4.
22.2 $\alpha = 2.55 \times 10^{-39}$ C^2 m^2 J^{-1}, $\mu = 3.23 \times 10^{-30}$ C m (3.23 D).
22.3 5.57.
22.4 3.40×10^{-40} C^2 m^2 J^{-1}.
22.5 μ(C-F) > μ(C-O).

22.6 1.4 D.
22.7 9.45×10^{-29} C m, 194.0°.
22.8 3.71×10^{-36} C m.
22.9 1.10.
22.10 16.
22.11 3.2×10^{-6}.
22.12 5.
22.13 -8.2×10^{-4} cm^3 mol^{-1}.
22.14 1.58×10^{-8} m^3 mol^{-1}, se produce dimerización.
22.15 2.52.
22.16 1.85×10^{-7} m^3 mol^{-1}.
22.17 0.935.

23.1 $\overline{M}_n = 68$ kg mol^{-1}, $\overline{M}_w = 69$ kg mol^{-1}.
23.2 38.97 nm.
23.3 1.06×10^4.
23.4 1.26×10^{-6} m, 1.97×10^{-8} m.
23.5 71.
23.6 1.47×10^{-4} m s^{-1}.
23.7 120 kg mol^{-1}.
23.8 56 kg mol^{-1}.
23.9 (a) 8.8 kg mol^{-1}; (b) 11 kg mol^{-1}.
23.10 3.4×10^{-3} mol L^{-1}.
23.11 1.5×10^{-2} mol L^{-1}.
23.12 3.1×10^3 kg mol^{-1}.
23.13 3.9×10^5 g.

24.1 1.1×10^{21}.
24.2 4.89×10^{-4} kg.
24.3 0.17 J m^{-2} s^{-1}.
24.4 1.61×10^{-19} m^2.
24.5 22 J s^{-1}.
24.6 554 g mol^{-1}.
24.7 1.5×10^4 s.
24.8 3.00×10^{-19} m^2.
24.9 1.00×10^5 Pa.
24.10 (a) 0.95×10^{-5} kg m^{-1} s^{-1}; (b) 0.99×10^{-5} kg m^{-1} s^{-1}; (c) 1.81×10^{-5} kg m^{-1} s^{-1}.
24.11 (a) 0.0114 J m^{-1} s^{-1} K^{-1}, 0.017 J s^{-1}; (b) 9.0×10^{-3} J m^{-1} s^{-1} K^{-1}, 0.014 J s^{-1}.
24.12 52.0×10^{-7} kg m^{-1} s^{-1}, 923 pm.
24.13 9.0×10^{-3} J m^{-1} s^{-1} K^{-1}.
24.14 (a) 0.107 m^2 s^{-1}, 0.87 mol m^{-2} s^{-1}; (b) 1.07×10^{-5} m^2 s^{-1}, 8.7×10^{-5} mol m^{-2} s^{-1}; (c) 7.13×10^{-8} m^2 s^{-1}, 5.8×10^{-7} mol m^{-2} s^{-1}.
24.15 4.09 mS m^2 mol^{-1}.
24.16 4.81×10^{-5} m^2 V^{-1} s^{-1}.
24.17 0.604.
24.18 25.96 mS m^2 mol^{-1}.
24.19 5.74×10^{-8} m^2 V^{-1} s^{-1}, 7.913×10^{-8} m^2 V^{-1} s^{-1}, 8.09×10^{-8} m^2 V^{-1} s^{-1}.

24.20 1.09×10^{-9} m^2 s^{-1}.
24.21 4.1×10^3 s.
24.22 207 pm.
24.23 20 ps.
24.24 5.594×10^{-5} m.
24.25 1.7×10^{-2} s.

25.1 A: 1.0 mol L^{-1} s^{-1}, B: 3.0 mol L^{-1} s^{-1}, C: 1.0 mol L^{-1} s^{-1}, D: 2.0 mol L^{-1} s^{-1}.
25.2 Velocidad de reacción, 0.33 mol L^{-1} s^{-1}; formación de C, 0.33 mol L^{-1} s^{-1}; formación de D, 0.66 mol L^{-1} s^{-1}; consumo de A, 0.33 mol L^{-1} s^{-1}.
25.3 k: L^2 mol^{-2} s^{-1}; (a) $d[A]/dt = -k[A][B]^2$; (b) $d[C]/dt = k[A][B]^2$.
25.4 k: s^{-1}, $k[A][B][C]^{-1}$.
25.5 2.
25.6 0.
25.7 1.80×10^6 s; (a) 31.5 kPa; (b) 29.0 kPa.
25.8 (a) 3.5×10^{-3} L mol^{-1} s^{-1}; (b) A: 2.4 h; B: 0.44 h.
25.9 m^3 molécula^{-1} s^{-1}, m^6 molécula^{-2} s^{-1}; Pa^{-1} s^{-1}, Pa^{-2} s^{-1}.
25.10 (a) 0.642 μg; (b) 0.177 μg.
25.11 (a) 6.5×10^{-3} mol L^{-1}; (b) 0.025 mol L^{-1}.
25.12 1.5×10^6 s.
25.13 $E_a = 9.9$ kJ mol^{-1}; $A = 0.94$ L mol^{-1} s^{-1}.
25.14 $v = k[A][B]$, $k = k_1 k_2/k_2'$.
25.15 $\{(3^{n-1} - 1)/k(n-1)\}[A]_0^{(1-n)}$.
25.16 2.57×10^{-4} mol L^{-1} s^{-1}.
25.17 9.9×10^{-6} s^{-1} Pa^{-1}.
25.18 $k_r = 1.7 \times 10^{-7}$ s^{-1}, $k_f = 8.3 \times 10^8$ L mol^{-1} s^{-1}.

26.1 $k[N_2O_5] = k_1k_2[N_2O_5]/(k_1' + k_2)$.
26.2 $-k_1[R_2] - k_2(k_1/k_4)^{1/2}[R_2]^{3/2}$.
26.3 (a) No tiene lugar; (b) 1.3×10^2 Pa hasta 3×10^4 Pa.
26.4 1.5×10^{-5} moles de fotones.
26.5 1.11.
26.6 $(k_1k_2K_a^{1/2}/k_1)[HA]^{3/2}[B]$.
26.7 (1) Iniciación, (3) inhibición, (4) terminación; $k_1[A_2]$.

27.1 6.64×10^9 s^{-1}, 8.07×10^{34} m^3 s^{-1}, 1.6 %.
27.2 (a) 2.4×10^{-3}, 0.10; (b) 7.7×10^{-27}, 1.6×10^{-10}.
27.3 (a) 1.2, 1.03; (b) 7.4, 1.3.
27.4 1.7×10^{-12} L mol^{-1} s^{-1}.
27.5 3.2×10^7 m^3 mol^{-1} s^{-1}.
27.6 (a) 1.97×10^6 m^3 mol^{-1} s^{-1}; (b) 2.4×10^5 m^3 mol^{-1} s^{-1}.
27.7 1.10×10^7 m^3 mol^{-1} s^{-1}, 5.05×10^{-8} s.
27.8 2.22×10^{-3}.
27.9 1.54×10^8 mol L^{-1} s^{-1}.
27.10 48.52 kJ mol^{-1}, −32.2 J K^{-1} mol^{-1}.
27.11 46.8 kJ mol^{-1}.
27.12 −93 J K^{-1} mol^{-1}.

27.13 $-80.0\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$.
27.14 (a) $-24.1\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$; (b) $27.5\ kJ\ mol^{-1}$; (c) $34.7\ kJ\ mol^{-1}$.
27.15 (a) $k_T/k_H \approx 0.06$; (b) $k_{18}/k_{16} \approx 0.89$.
27.16 $1.08\ L^2\ mol^{-2}\ min^{-1}$.

28.1 (a) $2.88 \times 10^{23}\ m^{-2}\ s^{-1}$, $5.75 \times 10^{17}\ m^{-2}\ s^{-1}$; (b) $3.81 \times 10^{24}\ m^{-2}\ s^{-1}$, $7.60 \times 10^{17}\ m^{-2}\ s^{-1}$.
28.2 7.3×10^2 Pa.
28.3 $6.6 \times 10^4\ s^{-1}$.
28.4 $18.8\ m^2$.
28.5 $9.7\ cm^3$.
28.6 200 s.
28.7 $3.7\ kJ\ mol^{-1}$.
28.8 (a) 0.32 kPa; (b) 3.9 kPa.
28.9 0.75, 0.25.
28.10 (a) 4.9×10^{-11} s, 2.4×10^{-12} s; (b) 1.6×10^{13} s, 1.4 s.
28.11 6.50 kPa.
28.13 $-6.40\ kJ\ mol^{-1}$.
28.14 $E_d = 2.85 \times 10^5\ J\ mol^{-1}$; (a) 1.48×10^{36} s; (b) 1.38×10^{-4} s.

29.1 $2.8 \times 10^8\ V\ m^{-1}$.
29.2 0.37 V.
29.3 $1.6\ mA\ cm^{-2}$.
29.4 $8.5\ mA\ cm^{-2}$.
29.5 (a) $0.34\ A\ cm^{-2}$; (b) $0.34\ A\ cm^{-2}$.
29.6 $1.3\ A\ m^{-2}$.
29.7 $4 \times 10^{-6}\ mol\ L^{-1}$.
29.8 $(2.5\ mA\ cm^{-2})\ [e^{0.42E'/f}(3.41 \times 10^{-6}) - e^{-0.58E'/f}(3.55 \times 10^7)]$.
29.10 0.61 V.
29.11 Cu, $H_2|H^+$: $6.2 \times 10^{-12}\ s^{-1}\ cm^{-2}$, $4.2 \times 10^{-3}\ s^{-1}$; Pt$|Ce^{4+}$, Ce^{3+}: $2.54 \times 10^{14}\ s^{-1}\ cm^{-2}$, $0.17\ s^{-1}$.
29.12 (a) 5.1 GΩ; (b) 10 Ω.
29.15 No.
29.16 No.
29.17 1.80 V, 0.180 W.
29.18 0.97675 V.
29.19 Todos.
29.20 $1.5\ mm\ año^{-1}$.

Respuestas a los problemas

La solución detallada de los problemas seleccionados (indicados mediante un asterisco) se puede encontrar en el *Student's Solutions Manual for Physical Chemistry*, sexta edición, de P.W. Atkins, C.A. Trapp, M. Cady y C. Giunta.

1.1* 0.50 m^3.
1.2 1.5 kPa.
1.3* −233°N.
1.4 3.2×10^{-2} atm.
1.5* $p = \rho RT/M$, 46.0 g mol^{-1}.
1.6 −272.95°C
1.7* (a) 4.6 kmol; (b) 130 kg; (c) 120 kg.
1.8 102 g mol^{-1}, CH_2FCF_3 o CHF_2CHF_2.
1.9* (a) 0.184 Torr; (b) 68.6 Torr; (c) 0.184 Torr.
1.10 0.33 atm (N_2), 0 (H_2), 1.33 atm (NH_3), 1.66 atm.
1.11*
1.12* (a) 2.8 km h^{-1} E; (b) 86 km h^{-1}; (c) 86 km h^{-1}.
1.13 (a) 1.89 m; (b) 1.89 m.
1.14* $v = (2gR)^{(1/2)}$
1.15 (a) 12.5 L mol^{-1}; (b) 12.3 L mol^{-1}.
1.16* 0.927, 0.208 L.
1.17* (a) 0.939 L mol^{-1}; (b) 439 K.
1.18* (a) 0.1353 L mol^{-1}; (b) 0.6957; (c) 0.58 (a partir del desarrollo en $1/V_m$), 0.71 (a partir del desarrollo en p).
1.19 210 K, 0.28 nm.
1.20 5.649 L^2 atm mol^{-1}, 59.4 cm^3 mol^{-1}, 21 atm.
1.22* $c^* = (2kT/m)^{1/2}$.
1.23* $c_{media} = (\pi kT/2m)^{1/2}$.

1.24 $v = 0.47 v_{\text{inicial}}$.
1.25* (a) 0.39; (b) 0.61; (c) 0.47, 0.53.
1.26 3.02×10^{-3}, 4.9×10^{-6}.
1.27*
1.28 $B = b - a/RT$, $C = b^2$, 1.26 L^2 atm mol^{-2}, 34.6 cm^3 mol^{-1}.
1.29* $V_c = 3C/B$, $T_c = B^2/3RC$, $p_c = B^3/27C^2$, $\frac{1}{3}$.
1.30* $B' = B/RT$, $C' = (C - B^2)/R^2T^2$.
1.31 -0.18 atm^{-1}, -4.4 L mol^{-1}.
1.32 $(dV_m/dT)_p = (RV_m + b)/(2pV_m + RT)$.
1.33* No.
1.34 1.11.
1.35* $(p - p_0)/p_0$ = (a) 0.00; (b) 0.05.
1.36* 8.54, 15.1.
1.37 0.011.
1.38* (a) $B = -1.32 \times 10^{-2}$ L mol^{-1}; (b) $B = -1.51 \times 10^{-2}$ L mol^{-1}.
$C = 1.07 \times 10^{-3}$ L^2 mol^{-2}.
1.39 (a) 1.12×10^{-3} mol, 2.8×10^{-9} mol L^{-1}; (b) 4.46×10^{-4} mol, 1.1×10^{-9} mol L^{-1}.
1.40* (a) 1.1×10^{-11} mol L^{-1}, 2.2×10^{-11} mol L^{-1}; (b) 8.0×10^{-13} mol L^{-1}, 1.6×10^{-12} mol L^{-1}.
1.41* (a) 7.1×10^{-14} cm^3 mol^{-1}, con sólo estos supuestos la ecuación del gas ideal sería aplicable, pero pueden existir otras fuerzas; (b) 1.6×10^7 K; (c) no, $T_{\text{ideal}} \approx T_{\text{van der Waals}}$.
1.43* 51.5 km, 3.0×10^{-3} bar.
1.44 $Z = 0.611$ para todos los gases; el valor experimental a partir de la Figura 1.27 está alrededor de 0.55.

2.1* $q = \Delta H = \Delta U = 2.6$ MJ.
2.2 +37 K, 4.09 kg.
2.3* (a) -3.46 kJ; (b) 0; (c) -3.46 kJ; (d) $+24.0$ kJ; (e) $+27.5$ kJ.
2.4* $T_2 = 546$ K, $T_3 = 273$ K; Etapa 1 $\rightarrow$ 2: $w = -2.27$ kJ, $q = +5.67$ kJ,
$\Delta U = +3.40$ kJ, $\Delta H = +5.67$ kJ; Etapa 2 $\rightarrow$ 3: $w = 0$, $q = -3.40$ kJ,
$\Delta U = -3.40$ kJ, $\Delta H = -5.67$ kJ; Etapa 3 $\rightarrow$ 1: $w = +1.57$ kJ, $q = -1.57$ kJ,
$\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$; Ciclo: $w = -0.70$ kJ, $q = +0.70$ kJ, $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$.
2.5 (a) -0.27 kJ; (b) -0.94 kJ.
2.6 -8.9 kJ, -8.9 kJ.
2.7* +98.7 kJ mol^{-1}, +95.8 kJ mol^{-1}.
2.8 36.5 L.
2.9* -87.33 kJ mol^{-1}.
2.10* -2.13 MJ mol^{-1}, -1.267 MJ mol^{-1}.
2.11 +17.7 kJ mol^{-1}, + 116.0 kJ mol^{-1}.
2.12* Más extotérmico en 5376 kJ mol^{-1}.
2.13 (a) 0.39 mol, 0.50 L, 0.50 L; (b) +19 kJ; (c) -3.0 kJ; (d) $\Delta U = 0$, para los tres caminos; camino ACB: $q = -9.5 \times 10^2$ J; camino ADB: $q = -1.9 \times 10^4$ J; camino AB: $q = -3.0 \times 10^3$ J.
2.14* (a) 60 kJ; (b) -70 J; (c) +10 J; +50 J.
2.15* $\Delta H = nC_{p,m}(T_f - T_i)$.
2.16 $w_r = 3bw/a$; $w_r = -\frac{8}{9} nT_r \ln\{(V_{r,2} - \frac{1}{3})/(V_{r,1} - \frac{1}{3})\} - n(1/V_{r,2} - 1/V_{r,1})$;
$w_r/n = -\frac{8}{9}\ln\{\frac{1}{2}(3x - 1)\} - 1/x + 1$.
2.17* $-25\,968$ kJ mol^{-1}, +2357 kJ mol^{-1}.
2.18 -994.30 kJ mol^{-1}.
2.19* (a) +16.2 kJ mol^{-1}; (b) +114.6 kJ mol^{-1}; (c) +122.0 kJ mol^{-1}.

2.20 (a) 120.3 kJ mol^{-1}; (b) +68.9 kJ mol^{-1}; (c) +48.1 kJ mol^{-1}.

2.21* (a) +240 kJ mol^{-1}; (b) +228 kJ mol^{-1}.

2.22 (a) −101.8 kJ mol^{-1}; (b) −344.2 kJ mol^{-1}; (c) +44.0 kJ mol^{-1}.

2.23* (a) (1) Etapa isocórica: $n = \infty$; etapa isobárica: $n = 0$; (2) etapa adiabática: $n = \gamma$; etapa isocórica: $n = \infty$; (b) etapa isocórica: $w = 0$; $\Delta U = q = 55.8$ kJ, $\Delta H = 78.1$ kJ; etapa isobárica: $w = 22.3$ kJ, $\Delta U = -55.8$ kJ, $\Delta H = q = -78.1$ kJ ; global: $w = -q =$ 23.3 kJ, $\Delta U = \Delta H = 0$; (2) etapa adiabática: $q = 0$, $\Delta U = w = 9.37$ kJ, $\Delta H = 13.1$ kJ; etapa isocórica: $w = 0$, $\Delta U = q = -9.37$kJ, $\Delta H = -13.1$ kJ; global: $w = -q = 9.37$ kJ, $\Delta U = \Delta H = 0$.

2.25* $k = -66.51$, $n = 0.9277$, $R = 0.999\ 58$ (buen ajuste). Calculado $\Delta_c H^\ominus$ (decano) = −6612.4 kJ mol^{-1}; valor experimental, −6772.5 4 kJ mol^{-1}; error, 2.36 %.

2.26* (a) No, ya que la representación de ln p frente a ln$V$ no es una línea recta; (b) por integración numérica se obtiene $w = 685$ J; (c) ajustando los datos a la ecuación de van der Waals se obtiene $T = 350$ K.

3.1 2.18×10^{-11} Pa^{-1}, −0.220 cm^3, 997.2 cm^3.

3.2* (a) +0.75 kJ mol^{-1}; (b) +0.75 kJ mol^{-1}.

3.3* 41.40 J K^{-1} mol^{-1}.

3.4* −30.5 J mol^{-1}.

3.5 1.67.

3.6* No exacta.

3.7* No exacta; dq/T es exacta.

3.8 $dw = (y + z)\,dx + (x + z)\,dy + (x + y)\,dz$.

3.10 $(\partial H/\partial p)_T = -\mu C_p$.

3.11* $C_{p,m} - C_{V,m} = R$.

3.12* 3.14*

3.15 $dp = \{R/(V_m - b)\}\,dT + \{2a/V_m^3 - RT/(V_m - b)^2\}\,dV$, $(\partial V/\partial T)_p = RV^3(V - b)/(RTV^3 - 2a(V - b)^2)$.

3.16* +3.80 kJ.

3.17 $dp = \{a(V_m - 2b)/V_m^3 - p\}\,dV_m/(V_m - b) + (p + a/V_m^2)\,dT/T$.

3.18 $T = \dfrac{p(V - nb)}{nR} + \dfrac{na(V - nb)}{RV^2}$, $(\partial T/\partial p)_V = (V_m - b)/R$.

3.19* $\alpha = RV^2(V - nb)/\{RTV^3 - 2na(V - nb)^2\}$,
$\kappa_T = V^2(V - nb)^2/\{nRTV^3 - 2n^2a(V - nb)^2\}$.

3.20 $\mu C_p = (1 - b\zeta/V_m)V/(\zeta - 1)$, $\zeta = RTV_m^3/2a(V_m - b)^2$, 1.46 K atm^{-1},
$T_1 = (\frac{27}{4})T_c(1 - b/V_m)^2$, 2021 K.

3.21*

3.22 9.2 J K^{-1} mol^{-1}.

3.23* 322 m s^{-1}.

3.24* 0.80 m, 1.6 m, 2.8 m.

3.25 (a) 29.9 K MPa^{-1}; (b) −2.99 K.

3.26* (a) 23.5 K MPa^{-1}; (b) 14.0 K MPa^{-1}.

3.27* $T_1 = 842$ K, $T_2 = T_3 = 348$ K; $p_1 = p_2 = p_3 = 1.72$ bar; $V_1 = 40.7$ L, $V_2 = V_3 = 16.8$ L; $\Delta U_1 = 11.3$ kJ, $\Delta U_2 = \Delta U_3 = 1.04$ kJ; ΔU(total) = 13.4 kJ.

3.28 La misma respuesta que para el Problema 3.27. No importa que el émbolo entre las secciones 2 y 3 sea diatérmico o adiabático.

3.29* Aumenta.

3.30 (a) $\mu = \alpha T^2/C_p$; (b) $C_V = C_p - R(1 + 2apT/R)^2$.

4.1 (a) -21.3 J K^{-1} mol^{-1}, $+21.7$ J K^{-1} mol^{-1}; (b) -111.2 J K^{-1} mol^{-1}, -1.5 J K^{-1} mol^{-1}.

4.2 $+11$ J K^{-1}.

4.3* (a) 57.0°C, -43.9 kJ, $+146$ J K^{-1}, $+28$ J K^{-1}; (b) 49.9°C.

4.4* (a) $+50.74$ J K^{-1}, -11.5 J K^{-1}; (b) ΔA_A es indeterminada; $\Delta A_B = +3.46$ kJ; (c) ΔG_A es indeterminada, $\Delta G_B = +3.46$ kJ; (d) $+39.2$ J K^{-1}, -39.2 J K^{-1}.

4.5* Etapa 1 $\rightarrow$ 2: $w = -11.5$ kJ, $q = +11.5$ kJ, $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$, $\Delta S = +19.1$ J K^{-1}, $\Delta S_{tot} = 0$; Etapa 2 $\rightarrow$ 3: $w = -3.74$ kJ, $q = 0$, $\Delta U = -3.74$ kJ, $\Delta H = -6.23$ kJ, $\Delta S = 0$, $\Delta S_{medio} = 0$, Etapa 3 $\rightarrow$ 4: $w = +5.74$ kJ, $q = -5.74$ kJ, $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$, $\Delta S = +19.1$ J K^{-1}, $\Delta S_{tot} = 0$; Etapa 4 $\rightarrow$ 1: $w = +3.74$ kJ, $q = 0$, $\Delta U = +3.74$ kJ, $\Delta H = +6.23$ kJ, $\Delta S = 0$. $\Delta S_{tot} = 0$; Ciclo: $w = -5.8$ kJ, $q = +5.8$ kJ, $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$, $\Delta S = 0$, $\Delta S_{tot} = 0$.

4.6* Camino (a): $w = -2.74$ kJ, $q = +2.74$ kJ, $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$, $\Delta S = +9.13$ J K^{-1}, $\Delta S_{medio} = -9.13$ J K^{-1}, $\Delta S_{tot} = 0$; camino (b): $w = -1.66$ kJ, $q = +1.66$ kJ, $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$, $\Delta S = +9.13$ J K^{-1}, $\Delta S_{medio} = -5.53$ J K^{-1}, $\Delta S_{tot} = +3.60$ J K^{-1}.

4.7* Camino (a): $q = 0$, $w = -9.1 \times 10^2$ J, $\Delta H = -1.5$ kJ, $\Delta S = 0$, $\Delta S_{medio} = 0$; camino (b): $q = 0$, $w = -7.5$ kJ, $\Delta H = -1.2$ kJ, $\Delta S = +1.12$ J K^{-1}, $\Delta S_{medio} = 0$, $\Delta S_{tot} = +1.12$ J K^{-1}.

4.8 Proceso (a): $\Delta S = +5.8$ J K^{-1}, $\Delta S_{medio} = -5.8$ J K^{-1}; $\Delta H = 0$, $\Delta T = 0$, $\Delta A = -1.7$ kJ, $\Delta G = -1.7$ kJ; proceso (b): $\Delta S = +5.8$ J K^{-1}, $\Delta S_{medio} = -1.7$ J K^{-1}; $\Delta H = 0$, $\Delta T = 0$, $\Delta A = -1.7$ kJ, $\Delta G = -1.7$ kJ; proceso (c): $\Delta S = +3.9$ J K^{-1}, $\Delta S_{medio} = 0$, $\Delta H = -0.84$ kJ, $\Delta T = -41$ K, ΔA y ΔG indeterminadas.

4.9 (a) 200.7 J K^{-1} mol^{-1}; (b) 232.0 J K^{-1} mol^{-1}.

4.10 $+45.4$ J K^{-1}, $+51.2$ J K^{-1}.

4.11* -160.07 kJ mol^{-1}.

4.12 (a) $+17.0$ J K^{-1}; (b) $+ 36$ J K^{-1}.

4.13* (a) 0.11 kJ mol^{-1}; (b) 0.11 kJ mol^{-1}.

4.14* (a) 63.88 J K^{-1} mol^{-1}; (b) 66.08 J K^{-1} mol^{-1}.

4.15 7.8 km.

4.16 A 298 K: $+41.16$ kJ mol^{-1}, $+42.08$ J K^{-1} mol^{-1}; a 398K: $+40.84$ kJ mol^{-1}, $+41.08$ J K^{-1} mol^{-1}.

4.17* (a) $+76.9$ J K^{-1} mol^{-1}; (b) $+96.864$ J K^{-1} mol^{-1}.

4.18 A 200 K: 32.00 kJ mol^{-1}, 293.5 J K^{-1} mol^{-1}.

4.19* $+34.4$ kJ mol^{-1}, 243 J K^{-1} mol^{-1} a 298 K.

4.21*

4.23 $\Delta S = nC_{p,m} \ln (T_f/T_h) + nC_{p,m} \ln (T_f/T_c)$, $+22.6$ J K^{-1}.

4.24* -21 K, $+35.9$ J K^{-1} mol^{-1}.

4.25* Etapa 1: $\Delta S = 0$, $\Delta S_{medio} = 0$; Etapa 2: $\Delta S = +33$ J K^{-1}; $\Delta S_{medio} = -33$ J K^{-1}; Etapa 3: $\Delta S = 0$, $\Delta S_{medio} = 0$; Etapa 4: $\Delta S = -33$ J K^{-1}, $\Delta S_{medio} = +33$ J K^{-1}.

4.26*

4.28* $+247.8$ J K^{-1} mol^{-1}, $+336.6$ J K^{-1} mol^{-1}, $+314.7$ J K^{-1} mol^{-1}.

4.29 (a) $+0.8$ kJ mol^{-1}; (b) $+ 11.9$ kJ mol^{-1}; (c) $+ 15.0$ kJ mol^{-1}.

4.30* 46.60 J K^{-1} mol^{-1}, 46.73 J K^{-1} mol^{-1}.

4.31 $\frac{4}{3}$.

4.32*

5.1* -501 kJ mol^{-1}.

5.2 (a) $+7$ kJ mol^{-1}; (b) $+107$ kJ mol^{-1}.

5.3 -27 kJ mol^{-1}.

5.4* 73 atm.

5.6*

5.7* $(\partial S/\partial V)_T = \alpha/\kappa_T$ y $(\partial V/\partial S)_p = \alpha TV/C_p$.

5.8 $(\partial p/\partial S)_V = \alpha T/\kappa_T C_V$.

5.9*

5.10 (a) $(\partial H/\partial p)_T = 0$; (b) $(\partial H/\partial p)_T = \{nb - (2na/RT)\lambda^2\}/\{1 - (2na/RTV)\lambda^2\}$, $\lambda = 1 - b/V_m \approx$ $- 8.3$ J atm^{-1}, -8 J.

5.11*

5.12 (a) 3.0×10^{-3} atm; (b) 0.30 atm.

5.13 $(\partial C_V/\partial V)_T = (RT/V_m^2)(\partial^2(BT)/\partial T^2)V$.

5.14*

5.15 $\pi_T = ap/RTV_m$.

5.16 0.02 %.

5.17* (a) $\Delta_r G' = \tau\Delta_r G + (1 - \tau)\Delta_r H$;
(b) $\Delta_r G' = \tau\Delta_r G + (1 - \tau)(\Delta_r H - T\Delta_r C_p) - T'\Delta C_p \ln \tau$, $\tau = T'/T$.

5.19* $q_{rev} = nRT \ln \{(V_f - nb)/(V_i - nb)\}$.

5.20 -0.50 kJ.

5.21* $G' = G + p^*V_0(1 - e^{-p/p^*})$, expansión.

5.22* $\ln \phi = Bp/RT + (C - B^2)p^2/2R^2T^2 + \cdots$, 0.999 atm.

5.23 $\phi = 2e^{\lambda^{1/2}-1}/(1 + \lambda^{1/2})$, $\lambda = 1 + 4pq/R$.

5.24* 13 %.

5.25 +57.2 kJ mol^{-1}, +85.6 kJ mol^{-1}, +112.8 kJ mol^{-1}.

5.26* (a) 0.750; (b) 0.372.

5.28* La segunda opción conduce a $p = RT/(V - b)$ + constante.

5.29* Al aumentar la presión, la entropía aumenta, permanece constante y disminuye, respectivamente.

6.1 196.0 K, 11.1 Torr.

6.2* 9 atm.

6.3 (a) +5.56 kPa K^{-1}; (b) 2.5 %.

6.4* (a) -22.0 J K^{-1} mol^{-1}; (b) -109.0 J K^{-1} mol^{-1}; (c) +110 J mol^{-1}.

6.5 (a) -1.63 cm^3 mol^{-1}; (b) +30.1 L mol^{-1}, 0.6 kJ mol^{-1}.

6.6* 234.4 K.

6.7 22°C.

6.8* (a) 357 K (84°C); (b) +37.8 kJ mol^{-1}.

6.9 (a) 227.5°C; (b) +55 kJ mol^{-1}.

6.10* **6.12***

6.13 9.8 Torr.

6.14 $1/T_h = 1/T_{eb} + Mh/T\Delta_{vap}H$, 363 K (90°C).

6.15* $(\partial^2\mu/\partial T^2)_p = -C_{p,m}/T$.

6.16*

6.18* (b) 112 K; (c) +8.07 kJ mol^{-1}.

6.19 (b) 178.18 K; (c) 383.6 K; (d) +33.0 kJ mol^{-1}.

6.20 +31.6 kJ mol^{-1}.

6.21* 1.60×10^4 bar.

7.1* $K_A = 15.58$ kPa, $K_B = 47.03$ kPa.

7.2* 17.5 cm^3 mol^{-1} (NaCl), 18.07 cm^3 mol^{-1} (H_2O).

7.3 -1.4 cm^3 mol^{-1} ($MgSO_4$), 18.04 cm^3 mol^{-1} (H_2O).

7.4* 12.0 cm^3 mol^{-1}.

7.5 57.9 mL etanol, 45.8 mL agua, 0.96 cm^3.

7.6* (b) K_A = 450 Torr, K_I = 465 Torr.

7.7 −4.6 kJ.

7.8* $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A + gRTx_B^2$.

7.10* $V_B(x_A, x_B) = V_B(0, 1) - \int_{V_A(0)}^{V_A(x_A)} \{x_A \, dV_A/(1 - x_A)\}$.

7.12*

7.14* $V_{\text{ciclohexano}}$ = 109.0 cm³ mol⁻¹, $V_{\text{polímero}}$ = 279.3 cm³ mol⁻¹.

7.15 (a) $V_1 = V_{m,1} + a_0 x_2^2 + a_1(3x_1 - x_2)x_2^2$, $V_2 = V_{m,2} + a_0 x_1^2 + a_1(x_1 - 3x_2)x_1^2$;
(b) V_1 = 75.36 cm³ mol⁻¹, V_2 = 99.06 cm³ mol⁻¹.

7.16* Para x_T = 0.228, 0.511, 0.810, γ_T = 0.490, 0.723, 0.966 y γ_E = 1.031, 0.920, 0.497.

7.17 K_H = 371 bar; at p = 60.0 bar, γ_{CO_2} = 0.98.

7.18* S_0 = 19.89 mol L⁻¹, τ = 165 K; se ajusta bien, R = 0.999 78.

8.2* (a) 21.50°C; (b) x(MgO) = 0.35, y(MgO) = 0.18, razón 0.4; (c) 2640°C.

8.3 (a) $n(1)/n(s)$ = 5; (b) no hay líquido.

8.4*

8.5* Existe un compuesto con fórmula probable A_3B que funde incongruentemente a 700°C. Las proporciones de A y B en el producto dependen de la composición global y de la temperatura. Existe un eutéctico a 400°C y $x_B \approx 0.83$.

8.6 El número de especies químicas distintas (no componentes) y fases presentes en los puntos indicados son, respectivamente, b(3, 2), d(2, 2), e(4, 3), f(4, 3), g(4, 3), k(2, 2).

8.7 T_{cs} = 122°C, T_{ci} = 8°C.

8.8 $MgCu_2$: 16 % en masa de Mg; Mg_2Cu: 43 % en masa de Mg.

8.9* No hay fases en equilibrio mientras el sistema se enfría. Las fases por las que pasa el sistema al enfriarse son: líquido, líquido + K_2FeCl_4 sólido, K_2FeCl_4 sólido + $KFeCl_3$ sólido.

8.11*

8.12* (b) 391.0 K; (c) n_{liq}/n_{vap} = 0.532.

8.13 (b) n_{liq}/n_{vap} = 10.85.

8.14 (b) $n_{izquierda}/n_{derecha}$ = 0.093; 302,5 K a x = 0.750.

8.15* Temperatura (γ): 78 K (0.9); 80 K (1.08); 82 K (1.04); 84 K (1.00); 86 K (0.99); 88 K (0.99); 90.2 K (0.99). Con la imprecisión experimental la disolución parece ideal.

9.1* (a) +4.48 kJ mol⁻¹; (b) 0.101 atm.

9.2 (a) 1.24 × 10⁻⁹; (b) 1.29 × 10⁻⁸; (c) 1.8 × 10⁻⁴; (d) al aumentar la presión α disminuye; al aumentar la temperatura α aumenta.

9.3 $\Delta_r H^\ominus = -(2.196 \times 10^4\ \text{K} - 8.84T)R$, 8.48$R$.

9.4* $\Delta_r H^\ominus$ = +3.00 × 10⁵ J mol⁻¹ y $\Delta_r S^\ominus$ = +102 J K⁻¹ mol⁻¹ en este intervalo de temperatura; a 1395 K: K = 1.22 × 10⁻⁶, $\Delta_r G^\ominus$ = +158 kJ mol⁻¹; a 1443 K: K = 2.80 × 10⁻⁶, $\Delta_r G^\ominus$ = +153 kJ mol⁻¹; a 1498 K: K = 7.23 × 10⁻⁶, $\Delta_r G^\ominus$ = +147 kJ mol⁻¹.

9.5 $\Delta_r G^\ominus(T)/(\text{kJ mol}^{-1}) = 78 - 0.161(T/\text{K})$.

9.6* 1.69 × 10⁻⁵.

9.7 5.71, −103 kJ mol⁻¹.

9.8* 14.7 kJ mol⁻¹, +18.8 kJ mol⁻¹.

9.9 1.800 × 10⁻³ (a 973 K), 1.109 × 10⁻² (a 1073 K), 4.848 × 10⁻² (a 1173 K) +158 kJ mol⁻¹.

9.10*

9.11* $\xi = 1 - 1/(1 + ap/p^\ominus)^{1/2}$.

9.12 0.140.

9.13* $\Delta_r G' = \Delta_r G + (T - T')\Delta_r S + \alpha\Delta a + \beta\Delta b + \gamma\Delta c$, $\alpha = T' - T - T' \ln(T'/T)$.
$\beta = \frac{1}{2}(T'^2 - T^2) - T'(T' - T)$, $\gamma = 1/T - 1/T' + \frac{1}{2}T'(1/T'^2 - 1/T^2)$; − 225.31 kJ mol⁻¹.

9.14* +76.8 kJ mol^{-1}.

9.15 (a) −72.4 kJ mol^{-1}, −144 J K^{-1} mol^{-1}; (b) +131.2 kJ mol^{-1}, +309.2 J K^{-1} mol^{-1}.

9.16* Ahora: 5.64; después: 5.70.

9.17 (a) 1.2×10^8; (b) 2.7×10^3.

9.18 El trihidrato.

9.19* 0.23, 0.46, 0.30.

10.1 Pb (s)|$PbSO_4$ (s)|$PbSO_4$ (aq)|Hg_2SO_4 (aq)|Hg_2SO_4 (s)|Hg (l), +1.03 V.

10.2* (a) 4.0×10^{-3}, 1.2×10^{-2}; (b) 0.74, 0.60; (c) 5.9; (d) +1.102 V; (e) +1.079 V.

10.3* 2.0.

10.4. (a) +1.23 V; (b) +1.09 V.

10.5* (a) $E = E^{\ominus} - (38.54\ \text{mV}) \times \{\ln(4^{1/3}b) + \ln \gamma_{\pm}\}$; (b) 1.0304 V; (c) 6.84×10^{34}; (d) 0.763; (e) 0.75; (f) −87.2 J K^{-1} mol^{-1}, −262.4 kJ mol^{-1}.

10.6* +0.268 38 V.

10.7 14.23 a 20.0°C, +74.9 kJ mol^{-1}, +80.0 kJ mol^{-1}, −17.7 J K^{-1} mol^{-1}.

10.8 0.533.

10.9* (a) +0.2223 V, +0.2223 V; (b) 1.10, 0.796.

10.10*

10.11 −131.25 kJ mol^{-1}, +56.7 J K^{-1} mol^{-1}, −167.10 kJ mol^{-1}.

10.12*

10.13 (a) $E = E^{\ominus} + (2.303\ RT/F)\text{pOH}$; (b) $E = E^{\ominus} + (2.303\ RT/F) \times (\text{p}K_w - \text{pH})$; (c) −37.6 mV.

10.14 −1.2 V.

10.15* 10.18*

10.19* (a) $-1.991\ \text{V} > E^{\ominus} > -2.19\ \text{V}$, escandio; (b) 1.4×10^{10}.

10.20 $b(H_2VO_4^-) = 0.0048$ mol kg^{-1}, $b(V_4O_{12}^{4-}) = 0.0013$ mol kg^{-1}.

10.21 (a) $(\partial E/\partial_p)_{T,n} = -(\Delta_r V/\nu F)$; (b) 2.84×10^{-6} V atm^{-1} a partir del ajuste, 2.80×10^{-6} V atm^{-1} a partir de $\Delta_r V$; (c) $E_{30°C}/V = 0.00856 + 2.84 \times 10^{-6}\ p/(\text{atm})$. El ajuste es ligeramente mejor con un polinomio de segundo grado; (d) $\kappa_T = -3.2 \times 10^{-7}$ atm^{-1}.

10.22* (a) $\Delta E = -(RT/\nu F) \ln p/(\text{atm})$; se ajusta bien por debajo de 100 atm y se desvía por encima de esta presión; (b) $\Delta E = (RT/\nu F)\ \{\ln p/(\text{atm}) + Cp\}$, $(\partial E/\partial_p)_T = (RT/\nu F)\ \{1/p + C\}$, $C = 6.665 \times 10^{-4}$ atm^{-1}, $R = 0.999\ 40$; (c) a partir de la ecuación empírica del virial: $\Delta E = (RT/\nu F) \ln p/(\text{atm}) + 0.000\ 537\ (p-1)/(\text{atm}) + 1.75 \times 10^{-8}\ (p^2 - 1)/(\text{atm}^2)$; (d) p, $\phi/\phi_{1\ \text{atm}}$: 1.00 atm, 1.00; 10 atm, 0.994; 38 atm, 1.02; 51 atm, 1.04; 108 atm, 1.07; 210 atm, 1.03; 380 atm, 1.23; 430 atm, 1.38; 560 atm, 1.44; 720 atm, 1.64; 900 atm, 1.81; 1020 atm, 2.02.

11.1* (a) 1.6×10^{-33} J m^{-3}; (b) 2.5×10^{-4} J m^{-3}.

11.2* 6.29×10^{-34} J s.

11.3 (a) 7.47×10^{-29} J m^{-3}; (b) 4.59×10^{-14} J m^{-3}; (c) 3.49×10^{-11} J m^{-3}; valores clásicos: (a) 0.807 J m^{-3}; (b) 1.67 J m^{-3}; (c) 2.10 J m^{-3}.

11.4 (a) 2231 K, 0.031 R; (b) 343 K, 0.897 R.

11.5* (a) 0.020; (b) 0.007; (c) 7×10^{-6}; (d) 0.5; (e) 0.61.

11.6 (a) 9.0×10^{-6}; (b) 1.2×10^{-6}.

11.7 $\lambda_{max} T = hc/5k$.

11.8* (a) $N = (2/L)^{1/2}$; (b) $1/c\,(2L)^{1/2}$; (c) $1/(\pi a^3)^{1/2}$; (d) $1/(32\pi a^5)^{1/2}$.

11.9 (a) $N = 1/(32\pi a_0^3)^{1/2}$; (b) $N = 1/(32\pi a_0^5)^{1/2}$.

11.10* (a) ik; (c) 0.

11.11 (a) −1; (b) −1.

11.12* (a) $-k^2$; (b) $-k^2$; (c) 0; (d) 0.

11.13* (a) $\cos^2 \chi$; (b) $\text{sen}^2 \chi$; (c) $0.95e^{ikx} \pm 0.32e^{-ikx}$.

11.14 $\hbar^2 k^2/2m$.

11.15 (a) $k\hbar$; (b) 0; (c) 0.

11.16* (a) $6a_0$, $42a_0^2$; (b) $5a_0$, $30a_0^2$.

11.17* (a) $-e^2/4\pi\varepsilon_0 a_0$; (b) $\hbar^2/m_e a_0^2$.

11.19* (a) 1; (b) $2x$; (c) $\hbar$.

11.21* 500 nm, azul verde.

11.22* 255 K, 11.3 μm.

11.23* (a) Suponiendo $\Delta_r C_p \approx$ constante, el metano es inestable por encima de $\approx$ 825 K; la afirmación del autor está confirmada; (b) λ_{max} (1000 K) = 2880 nm; (c) ρ (enana marrón)/ρ (Sol) = 8.8×10^{-3} a λ_{max} (enana marrón), M (enana marrón)/M (Sol) = 7.7×10^{-4}; (d) 2.31×10^{-7}, apenas brilla.

11.24 $k = 1.382 \times 10^{-23}$ J K^{-1}, $h = 6.69 \times 10^{-34}$ J s.

12.1* 1.24×10^{-39} J, 2.2×10^9, 1.8×10^{-30} J.

12.2 (a) 1.60×10^{-19} J; (b) 2.42×10^{14} Hz; (c) número total de electrones = 1.12262.

12.3* CO (1900 N m^{-1}) > NO (1600 N m^{-1}) > HCl (516 N m^{-1}) > HBr (412 N m^{-1}) > HI (314 N m^{-1}).

12.4* 1.30×10^{-22} J, $\pm \hbar$.

12.5 $E/(10^{-22}$ J) = 0, 2.62, 7.86, 15.72.

12.6 $E = (h^2/8\,m) \times (n_1^2/L_1^2 + n_2^2/L_2^2 + n_3^2/L_3^2)$.

12.7* (a) $N^2/2\kappa$; (b) $N^2/4\kappa^2$.

12.8 $g = \frac{1}{2}(mk/\hbar^2)^{1/2}$.

12.9* $\langle T \rangle = \frac{1}{2}(\upsilon + \frac{1}{2})\,\hbar\omega$.

12.10 0, $\frac{3}{4}(2\upsilon^2 + 2\upsilon + 1)\,\alpha^4$.

12.11* (a) $L\,((1/12) - (1/2\,\pi^2\,n^2))^{1/2}$, $nh/2L$; (b) $\{(\upsilon + \frac{1}{2})\,\hbar/\omega m\}^{1/2}$, $\{(\upsilon + \frac{1}{2})\,\hbar\omega m\}^{1/2}$.

12.12* $\mu_{\upsilon+1,\,\upsilon} = \alpha\,\{(\upsilon + 1)/2\}^{1/2}$, $\mu_{\upsilon-1,\,\upsilon} = \alpha\,(\upsilon/2)^{1/2}$.

12.13 $\langle T \rangle = -\frac{1}{2}\langle V \rangle$.

12.14 (a) $+\hbar$, $\hbar^2/2I$; (b) $-2\hbar$, $2\hbar^2/I$; (c) 0, $\hbar^2/2I$; (d) $\hbar \cos 2\chi$, $\hbar^2/2I$.

12.15* (a) 0, 0; (b) $3\hbar^2/I$, $6^{1/2}\hbar$; (c) $6\hbar^2/I$, $2(3^{1/2})\,\hbar$.

12.17* $\cos\theta = m_l/\{l(l + 1)\}^{1/2}$, 54° 44′.

12.18 $-(a^2 + b^2 + c^2)$.

12.19* $l_x = (\hbar/i)\,(y\partial/\partial z - z\partial/\partial y)$ y permutaciones cíclicas, $[l_x, l_y] = i\hbar l_z$.

12.20*

12.21* 0.49.

12.22 (b) $\langle x^2 \rangle_n^{1/2} = [L^2/3 - \frac{1}{4}(n\pi/L)^2]^{1/2}$; cuando $n \to \infty$, $\langle x^2 \rangle_n^{1/2} \to L/\sqrt{3}$.

13.1* $n_2 \to 6$, 7503, 5908, 5129, ··· 3908 nm.

13.2 397.13 nm, 3.40 eV.

13.3* 987 663 cm^{-1}, 137 175 cm^{-1}, 185 187 cm^{-1}, 122.5 eV.

13.4 5.39 eV.

13.5* A = 38.50 cm^{-1}.

13.6 3.3429×10^{-27} kg, I_D/I_H = 1.000 272.

13.7* 7621 cm^{-1}, 10 228 cm^{-1}, 11 552 cm^{-1}, 6.80 eV.

13.8 0.420 pm.

13.9* 2s.

13.10 106 pm.

13.12* $p_x \pm ip_y$.

13.13*

13.14* $2.66a_0$.

13.15 $E = -(Z^2e^4m_e/32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2)(1/n^2)$.

13.17* $a_{Ps} = 2a_0$, $E_{1,Ps} = \frac{1}{2}E_{1,H}$.

13.18* $d_H \approx 0.314$ nm, $d_U \approx 0.301$ nm.

13.19* $v = 2.19 \times 10^6$ m s^{-1}, $\mathcal{E} = 5.14 \times 10^{11}$ V m^{-1}, $\mathcal{H} = 9.98 \times 10^6$ A m^{-1}.

13.20 $E_{2s} = E_{2p} = -(1/4)(Z^2\hbar^2/2\mu a_0^2)$.

13.21* (b) 1663 (a partir de los datos de longitud de onda), 1840 (a partir de las constantes de Rydberg).

13.22* $\Delta E = 4.29 \times 10^{-24}$ J = 0.216 cm^{-1}, $\langle r \rangle_{100}$ = 529 nm, I_{100} = 10.9677 cm^{-1}; sí, la energía térmica es de 207 cm^{-1} y es suficiente, v_{min} = 511 m s^{-1}.

13.23 (1) $^2P_{1/2}$ (más bajo) y $^2P_{3/2}$, (2) $^2D_{3/2}$ (más bajo) y $^2D_{5/2}$; una simple estimación sugiere que $^2D_{3/2}$ es el estado fundamental.

13.24 (b) 23.8 T m^{-1}.

14.2*

14.3* $R_{max} = 2.1a_0$.

14.6 (a) 8.6×10^{-7}, 2.0×10^{-6}; (b) 8.6×10^{-7}, 2.0×10^{-6}; (c) 3.7×10^{-7}, 0; (d) 4.9×10^{-7}, 5.5×10^{-7}.

14.7* 1.9 eV, 130 pm.

14.8*

14.9* $\Delta E = 2.7$ eV, $\lambda = 460$ nm, naranja.

14.11*

14.13* (a) No plana; (b) plana.

14.14 (a) $E = -hc\mathcal{R}_H$; (b) $-(8/3\pi)hc\mathcal{R}_H$.

14.16* El movimiento térmico provocará que la molécula se rompa; no es probable que exista durante más de un período de vibración.

14.17 $E = \alpha_0$ (doble), $\frac{1}{2}\{(\alpha_0 + \alpha_N) \pm [(\alpha_0 - \alpha_N)^2\ 12\beta^2]^{1/2}\}$; E(deslocalización) = $[(\alpha_0 - \alpha_N)^2 + 12\beta^2]^{1/2} - [(\alpha_0 - \alpha_N)^2 + 4\beta^2]^{1/2}$.

14.18* (a) $E = (\alpha - \beta)$ (doble), $\alpha + 2\beta$; energías de enlace: $\alpha + 2\beta$, $2\alpha + 4\beta$, $3\alpha + 3\beta$, $4\alpha + 2\beta$, respectivamente; (b) $\Delta_r H = -413$ kJ mol^{-1}, ligeramente inferior que la energía de enlace del H_2 (435.94 kJ mol^{-1}); (c) $\beta = (-849$ kJ mol$^{-1} - 2\alpha)/4$; H_3^{2+}: -425 kJ mol^{-1}; H_3^+: -849 kJ mol^{-1}; H_3: 3 ($\alpha'/2$ − 212 kJ mol^{-1}); H^-_3: 3α − 425 kJ mol^{-1}).

14.19*

15.1* (a) D_{3d}; (b) D_{3d}, C_{2v}; (c) D_{2h}; (d) D_3; (e) D_{4d}.

15.2* *trans*-CHCl=CHCl.

15.3 $C_2\sigma_h = i$.

15.4* 15.5*

15.6 Representación 1: $D(\sigma_v) = D(\sigma_d) = +1$ o -1; representación 2: $D(\sigma_v) = -D(\sigma_d) = +1$ o -1.

15.7* Las matrices no forman un grupo.

15.8 $A_1 + T_2$, *s* y *p*, (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) se expanden sobre T_2.

15.9 (a) Los cinco orbitales *d*; (b) todos excepto $d_{yz}(A_2)$.

15.10* (a) $2A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2$; (b) $A_1 + 3E$; (c) $A_1 + T_1 + T_2$; (d) $A_{2u} + T_{1u} + T_{2u}$.

15.11 (a) Sí; (b) no; (c) sí.

15.12* Representaciones irreducibles: $3A_1 + 2A_2 + 2B_1 + 3B_2$.

15.13 Representaciones irreducibles: $4A_1 + 2B_1 + 3B_2 + A_2$.

15.15 Grupo S_4; operaciones: S_4, C_2.
15.16* (a) D_{2h}; (b) (i) C_{2h}, (ii) C_{2v}.
15.17 (a) D_{2d}, A_1; (b) C_{4v}, A_1.
15.18* Ninguna transición permitida; con vibración la transición a T_{1g} se convierte en permitida, a G_g permanece prohibida.
15.19* (a) Elementos de simetría: E, $2C_3$, $3C_2$, σ_h, $2S_3$, $3\sigma_v$; grupo puntual: D_{3h}; () se reduce a: $A_1' + E'$.
15.20 Se reduce a: $A_{1g} + B_{1g} + E_u$.

16.1* (a) 2.1×10^{-6}, 1.3 MHz, 0.0063 cm^{-1}; (b) 9.7×10^{-7}, 6.6 kHz, 0.0004 cm^{-1}.
16.2 700 MHz, 1 Torr.
16.3* 596 GHz, 19.9 cm^{-1}, 0.503 mm, $B = 9.941\ cm^{-1}$.
16.4 Desde 112.83 pm a 123.52 pm.
16.5* R(CC) = 139.6 pm. R(CH) = R(CD) = 108.5 pm.
16.6 $k = 93.8\ N\ m^{-1}$, 142.81 cm^{-1}, 3.36 eV.
16.7* lineal, $\tilde{\nu}_1$: 1400 cm^{-1}; $\tilde{\nu}_2$ (flexión): 540 cm^{-1}, $\tilde{\nu}_3$: 2360 cm^{-1} banda de combinación, $\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_3$: 3735 cm^{-1}.
16.8* 2.728×10^{-47} kg m^2, 129.5 pm; líneas del DCl a 10.56, 21.11, 31.67, . . . cm^{-1}.
16.9 HCl: 128.393 pm, DCl: 128.13 pm.
16.10* R(CO) = 116.28 pm, R(CS) = 155.97 pm.
16.11 (a) 5.15 eV; (b) 5.20 eV.
16.12*
16.14* $J_{max} = (kT/2hcB)^{1/2} - \frac{1}{2}$, 30, $J_{max} = (kT/hcB)^{1/2} - \frac{1}{2}$, 6.
16.15 230 pm, 240 pm, 250 pm.
16.16* $R = 360.71$ pm = 21.84 cm^{-1}, $k = 0.3746\ N\ m^{-1}$.
16.17 46.07 cm^{-1}, $1.769 \times 10^8\ cm^{-1}$.
16.18* (a) 152 m^{-1}, 2.72×10^{-4} kg s^{-2}, 2.93×10^{-46} kg m^2, 95.5 m^{-1}; (b) 293 m^{-1}, 0.96.
16.19 14.35 m^{-1}, 26, 15.
16.20* 2.35 K.
16.21 (b) 87.61 pm (desde B), 89.83 pm (desde C), 88.7 pm (promedio); (c) $B = 43.84\ cm^{-1}$, $C = 21.92\ cm^{-1}$; (d) $\tilde{\nu}_2$ (D_3) = 1783.0 cm^{-1}.

17.1* 49 364 cm^{-1}.
17.2* 5.1147 eV.
17.3 14 660 cm^{-1}.
17.4* 4.8×10^4 L mol^{-1} cm^{-2}.
17.5 1.1×10^6 L mol^{-1} cm^{-2}.
17.6* 0.2 ms.
17.8*
17.10* (a) Permitida; (b) prohibida.
17.12*
17.13 Se alarga; al azul.
17.15* $f = (RS/a_0)^2 f_0$.
17.16* 65 MW.
17.17* $^2\Sigma_g^+$, $^2\Pi_g$.
17.18 28 kJ mol^{-1} mayor, consistentes.
17.19* (a) 2.42×10^5 L mol^{-1} cm^{-2}; (b) 0.185; (c) 6.97, 135 L mol^{-1} cm^{-1}.
17.20 6.37, 2.12.

17.21 1.24×10^5 L mol^{-1} cm^{-2}.

17.22* $V_1 - V_0 = 3.1938$ eV, $\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_0 = 79.538$ cm^{-1}, $\tilde{\nu}_1 = 2113.8$ cm^{-1}, $\tilde{\nu}_0 = 2034.3$ cm^{-1}, poblaciones relativas = 10, $T_{ef} = 1.3 \times 10^3$ K.

18.1* 10.3 T, 2.42×10^{-5}, β.

18.2 57 kJ mol^{-1}.

18.3* 1.992, 2.002.

18.4 6.9 mT, 2.1 mT.

18.5* 1:2:3:2:1 quintuplete de 1:4:6:4:1 quintupletes.

18.6 (7) $\rho(3) = \rho(6) = 0.005$, $\rho(4) = \rho(5) = 0.076$; (8) $\rho(2) = \rho(4) = 0.200$, $\rho(3) = 0.048$, $\rho(6) = 0.121$; (9) todo $\rho = 0.050$.

18.7* 158 pm.

18.8* −0.89 mT.

18.9 $I = \frac{1}{2}A\tau/\{1 + (\omega_0 - \omega)^2\tau^2\}$.

18.10*

18.11* 300×10^6 Hz $\pm$ 10 Hz, 0.29 s.

18.12* 4×10^2 s^{-1}, 3.7 kJ mol^{-1}, 16 kJ mol^{-1}.

18.13 Las dos se ajustan igual de bien a los datos.

18.14* (a) Sí; (b) $^3J_{SnSn}$/Hz = 580 −79 cos ϕ + 395 cos 2ϕ; (c) conformación alternada con los dos grupos $SnMe_3$ a 180° cada uno respecto al enlace C—C.

18.15 (a) R_v(núcleo)/R_v(protón): 0.409, 0.251, 0.193, 0.941, 0.405; R_B(núcleo)/R_B(protón) = 0.009 65, 0.015 90, 0.001 01, 0.833 50, 0.066 54.

19.1 No.

19.2* 3.5 fK, 7.41.

19.3* (a) 5.00, 6.26; (b) 1.00 a 298 K, 0.80 a 5000 K; 6.5×10^{-11} a 298 K y 0.12 a 5000 K; (c) 13.38 J K^{-1} mol^{-1}, 18.07 J K^{-1} mol^{-1}.

19.4 0.257, 0.336, 0.396, 0.011.

19.5* (a) 0.64, 0.36; (b) 0.52 kJ mol^{-1}.

19.6 (a) 1.049, 123 J mol^{-1}, 1.65 J K^{-1} mol^{-1}; (b) 1.55, 1.348 kJ mol^{-1}, 8.17 J K^{-1} mol^{-1}; las proporciones son: p_0 = (a) 0.953, (b) 0.645; p_1 = (a) 0.044, (b) 0.230; p_2 = (a) 0.002, (b) 0.083.

19.7* (a) 1; (b) {2, 2, 0, 1, 0, 0} y {2, 1, 2, 0, 0, 0}.

19.8 {4, 2, 2, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0}.

19.9 (a) 160 K.

19.10* (a) $q = 1 + 3e^{-\varepsilon/kT}$, 2.104; (b) 0.5245 RT, 2.074 J K^{-1} mol^{-1}, 10.55 J K^{-1} mol^{-1}.

19.11* (a) 104 K; (b) $q = 1 + a$; (c) $2Nk \ln 2$.

19.12 Si las separaciones $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ son iguales a $\varepsilon_1 - \varepsilon_0$.

19.13 (a) No hay diferencia; (b) diferencia no medible.

19.14* $W = 2 \times 10^{40}$, $S = 1.282 \times 10^{-21}$ J K^{-1}, $S_1 = 0.637 \times 10^{-21}$ J K^{-1}, $S_2 = 0.645 \times 10^{-21}$ J K^{-1}. La entropía es una magnitud extensiva.

19.15* ^{4}He: 7.69×10^5, 9, 3; ^{3}He: 1.18×10^6, 13, 5.

19.17* $\Delta W/W \approx 2.4 \times 10^{25}$.

19.18 $\Delta W/W \approx 4.8 \times 10^{21}$.

19.19* (a) $10^{5.44 \times 10^{23}}$; (b) $10^{5.69 \times 10^{23}}$, la capacidad calorífica depende de la temperatura; (c) $\Delta S = +3.34$ J K^{-1}; por tanto, es un proceso espontáneo, $\Delta S_{U,V} > 0$.

19.20 O_2: 0.36, H_2O: 0.57

19.21*

19.22 (c) $k = 1.36 \times 10^{-23}$ J K^{-1}; $N_A = 6.11 \times 10^{23}$ mol^{-1}.

19.23 1.209, 3.004.

20.1* (a) $0.351R$; (b) $0.079\ R$; (c) $0.029\ R$.
20.2 (a) 0.1 %; (b) 4×10^{-3} %.
20.3* 4.2, 15 J K^{-1} mol^{-1}.
20.5* 19.89.
20.7* (a) 3.89; (b) 2.41.
20.8* $S_m = R \ln (2\pi e^2 m\sigma_m / h^2 N_A \beta)$, $\sigma_m = \sigma/n$; $\Delta S_m = R \ln \{(\sigma_m/V_m)(h^2\beta/2\pi me)^{1/2}\}$.
20.9 $U - U(0) = H - H(0) = (N\hbar\omega)/e^x - 1)$, $C_V = kN\{x^2e^x/(e^x - 1)^2\}$,
$S = Nk\{x/(e^x - 1) - \ln(1 - e^{-x})\}$, $A - A(0) = G - G(0) = NkT\ln(1 - e^{-x})$.
20.10* (b) 5.41 J K^{-1} mol^{-1}.
20.11 100 T.
20.12* 350 m s^{-1}.
20.13 (a) $\theta_R = 87.55$ K, $\theta_V = 6330$ K; (b) $C_{V,m}$ (equil. mixt.) $= 2\alpha C_{V,m}(H) + (1 - \alpha)\, C_{V,m}(H_2)$,
$\alpha = (K/(K + 4)^{1/2}$, $C_{V,m}(H) = 3R/2$, $C_{V,m}(H_2) = \frac{5}{2}R + \{(\theta_V/T)[e^{-(\theta_V/2T)}/(1 - e^{-(\theta_V/T)})]\}^2 R$,
$K = \{kT\Lambda^3(H_2)/p\, q^R(H_2)\, q^V(H_2)\, \Lambda^6(H)\}\, e^{-(D_0/RT)}$.
20.14* 199.4 J K^{-1} mol^{-1}.
20.15 513.5 kJ mol^{-1}.
20.16* 28 258 J K^{-1} mol^{-1}.
20.17 0.6608 kJ mol^{-1}, 241.5 kJ mol^{-1}.
20.18* 45.76 kJ mol^{-1}.
20.19 (c) $T \approx 374$ K.

21.3 118 pm.
21.2* P, 342 pm.
21.3* Sí
21.4 (a) bcc, 315 pm, 136 pm; (b) fcc, 364 pm, 129 pm.
21.5* 10.51 g cm^{-3}.
21.7* 628 pm, sí.
21.8 834 pm, 606 pm, 870 pm.
21.9* $\alpha_{volumen} = 4.8 \times 10^{-5}\ K^{-1}$, $\alpha_{lineal} = 1.6 \times 10^{-5}\ K^{-1}$.
21.10 177 pm.
21.11*
21.13* (a) 0.5236; (b) 0.6802; (c) 0.7405.
21.14*
21.15 (a) No hay ausencias; (b) alternancia ($h + k + l$ par o impar); (c) $h + k + l$ impar desaparecen.
21.16 4.
21.17* 1.385 g cm^{-3}, 1.578 g cm^{-3}.
21.18 0.41.
21.19* $f = [1 + \frac{1}{4}(ka_0/Z)^2]^{-2}$.
21.20 $F_{hkl} = f\{1 + (-1)^{n+l} + (-1)^{k+l} + (-1)^{h+k} + [(-1)^{h+k+l}]^{1/2}\, [(-1)^l + (-1)^k + (-1)^h + (-1)^{h+k+l}]$.
21.21* $F_{100} = f(Cl^-) - f(Cl^-) = 54 - 18 = 36$; $F_{110} = f(Cl^-) + f(Cl^-) = 54 + 18 = 72$;
$F_{200} = f(Cl^-) + f(Cl^-) = 54 + 18 = 72$.

22.1* (a) 0.11 GV m^{-1}; (b) 4 GV m^{-1}; (c) 4 kV m^{-1}. **22.2** 2.4 nm.
22.3* 1.2×10^{-23} cm^3, 0.86 D. **22.4** 1.38×10^{-23} cm^3, 0.34 D.
22.5* 2.24×10^{-24} cm^3, 1.58 D. **22.6** 1.85 D, 1.36×10^{-24} cm^3.

22.7* (a) $6Q_1Q_2/\pi\varepsilon_0 r^5$; (b) $9Q_1Q_2/4\pi\varepsilon_0 r^5$. **22.8*** $n_r = 1 + p(2\pi\alpha'/kT)$.

22.10* La permitividad relativa debería disminuir.

22.11* $a = 2\pi N_A^2 C_6/3d^3$.

22.12 Se observa un mínimo en $r = 1.63$ cuando $A = \sigma = 1$.

22.14* **22.16*** $\xi = -e^2a_0^2/2m_e$, $\chi_m = -N_A\mu_0 e^2 a_0^2/2m_e$.

22.17 La susceptibilidad varía según $d = 1 - \{1/[(4p/K) + 1]\}^{1/2}$, siendo d = grado de dimerización.

22.18 $\chi_m = (25.2\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1})/\{(T/K) \times [1 + e^{174\,(T/K)}]\}$.

22.19 $4.80 \times 10^{-40}\ \text{J}^{-1}\ \text{C m}^2$, $0.26 \times 10^{-40}\ \text{J}^{-1}\ \text{C m}^2$.

22.20* (a) 1.51×10^{-21} J, 265 pm.

22.21* 0.127 $\text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$ ($S = 2$), 0.254 $\text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$ ($S = 3$), 0.423 $\text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$ ($S = 4$), 0.254 $\text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$.

22.22 0.123. **22.23** 8.14 $\text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$, 1.76, 1.33.

23.1* 23.1 kg mol^{-1}, 1.02 $\text{m}^3\ \text{mol}^{-1}$. **23.2** 155 kg mol^{-1}, 13.7 $\text{m}^3\ \text{mol}^{-1}$.

23.3* 0.0716 L g^{-1}. **23.4*** 5.0 Sv.

23.5 65.6 kg mol^{-1}. **23.6** 3500 r.p.m.

23.7* −29 mV. **23.8*** 5 $\text{m}^3\ \text{mol}^{-1}$.

23.9 69 kg mol^{-1}, 3.4 nm. **23.10*** 0.21 Mg mol^{-1}.

23.11 5.14 Sv, 60.1 kg mol^{-1}. **23.12*** 158 kg mol^{-1}.

23.13 (a) $(\frac{3}{5})^{1/2}\ a$; (b) $l/2(3)^{1/2}$, 2.40 nm, 46 nm.

23.14* La seroalbúmina y el virus en forma de arbusto se asemejan a una esfera y el DNA no.

23.15 PBLG es tipo varilla; el poliestireno es un ovillo aleatorio.

23.16* 1.01 g cm^{-3}.

23.17 $\bar{M}_n = \bar{M} + (2\gamma/\pi)^{1/2}$.

23.18* $dG = -S\,dT - l\,dt$, $dA = -S\,dT + t\,dl$. **23.19** $t = -T(\partial S/\partial l)_T$.

23.21* (a) $lN^{1/2}$, 9.74 nm; (b) $(8N/3\pi)^{1/2}l$, 8.97 nm; (c) $(2N/3)^{1/2}l$, 7.95 nm.

23.22* $K = 2.73\ \text{cm}^3\ \text{g}^{-1}\ \text{kg}^{-1/2}\ \text{mol}^{1/2}$, $a = 0.500$, $M = 1.34 \times 10^3\ \text{kg mol}^{-1}$.

23.23 (a) $\text{g cm mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$, (b) $1.1 \times 10^5\ \text{g mol}^{-1}$, (c) "bien", (d) $B' = 21.4\ \text{cm}^3\ \text{g}^{-1}$, $C' = 211\ \text{cm}^6\ \text{g}^{-2}$, (e) $(\Pi/c)^{1/2} = (RT/\bar{M}_n)^{1/2} \times (1 + \frac{1}{2}B'c)$; $B' = 28.0\ \text{cm}^3\ \text{g}^{-1}$, $C' = 196\ \text{cm}^6\ \text{g}^{-2}$; sí.

23.24 (a) Tolueno: 0.086 L g^{-1}, 0.37; ciclohexano: 0.042 L g^{-1}, 0.35; (b) tolueno: $2.4 \times 10^5\ \text{g mol}^{-1}$; ciclohexano: $2.6 \times 10^5\ \text{g mol}^{-1}$; (c) tolueno: 42 nm; ciclohexano: 34 nm; (d) tolueno: 2.3×10^3; ciclohexano: 2.5×10^3; (e) tolueno: 5.8×10^2 nm; ciclohexano: 6.2×10^2 nm; (f) tolueno: 2.1×10^2 nm, 7.4 nm; ciclohexano: 2.2×10^2 nm, 7.7 nm; (g) no hay motivo para que coincidan; la afirmación del fabricante es válida.

23.25* $1.26 \times 10^5\ \text{g mol}^{-1}$, $1.23 \times 10^4\ \text{L mol}^{-1}$.

23.26* (a) $K = 0.0117\ \text{cm}^3\ \text{g}^{-1}$, $a = 0.717$; (b) el THF es polar. Las constantes dependen del soluto, del disolvente y de las interacciones entre ellos.

23.27* $K = 2.38 \times 10^{-3}\ \text{cm}^3\ \text{g}^{-1}$, $a = 0.955$; las constantes son significativamente diferentes, indicando que el polímero conductor está en forma de una cadena lineal.

23.28 $M_W = 1.23 \times 10^6\ \text{g mol}^{-1}$, $B' = 3.72 \times 10^{-2}\ \text{cm}^3\ \text{mg}^{-1}$. Las masas molares medias son distintas y no hay motivo para que coincidan; preparaciones diferentes de un mismo polímero pueden conducir a masas molares muy distintas.

24.1* 100 Ms. **24.2** 9.1. **24.3*** 7.3 mPa.

24.4 (a) $Z_W = 2.69 \times 10^{23}\ \text{cm}^{-2}\ \text{s}^{-1}$, $Z_{atom} = 20 \times 10^8\ \text{s}^{-1}$; (b) $Z_W = 2.69 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-2}\ \text{s}^{-1}$, $Z_{atom} = 2.0 \times 10^3\ \text{s}^{-1}$. **24.5*** (a) 100 Pa; (b) 24 Pa.

24.6 (a) $2 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1}$; (b) 1×10^{12}. **24.7*** 5.3 $\text{S cm}^2\ \text{mol}^{-1}$.

24.8* (a) 11.96 mS m^2 mol^{-1}; (b) 119.6 mS m^{-1}; (c) 172.5 Ω.

24.9 1.36×10^{-5} mol L^{-1}.

24.10* 40 μm s^{-1}, 52 μm s^{-1}, 76 μm s^{-1}; 250 s, 190 s, 130 s; (a) 13 nm, 17 nm, 24 nm; (b) 43, 55, 81.

24.11 0.82, 0.0028.

24.12* 0.48, 7.5×10^{-8} m^2 s^{-1} V^{-1}, 72 S cm^2 mol^{-1}.

24.14* (a) 12 kN mol^{-1}, 2.1×10^{-20} N molécula^{-1}; (b) 17 kN mol^{-1}, 2.8×10^{-20} N molécula^{-1}; (c) 25 kN mol^{-1}, 4.1×10^{-20} N molécula^{-1}.

24.15* Li^+: 4 moléculas de agua; Na^+: de 1 a 2 moléculas de agua.

24.16 $E_a = 9.3$ kJ mol^{-1}.

24.17* (a) ≈ 0; (b) 63 mmol L^{-1}. **24.18** $t'/t'' = c'u'z'/c''u''z''$.

24.20* (a) 0; (b) 0.016; (c) 0.054. **24.21** $n > 60$.

24.22* $\Lambda_m^\circ(NaI) = 60.7$ S cm^2 mol^{-1}, $\Lambda_m^\circ(KI) = 58.9$ S cm^2 mol^{-1}, $\lambda^\circ(Na^+) - \lambda^\circ(K^+) = 1.8$ S cm^2 mol^{-1}; las cantidades análogas en agua son, respectivamente, 126.9, 150.3 y −23.4 S cm^2 mol^{-1}.

24.23 (a) 368 pm, (b) 307 pm.

24.24* 1.6×10^{16} m^2 s^{-1}, 0.34 J K^{-1} m^{-1} s^{-1}. **24.25** 830 pm.

25.1* 2, 59 mL mol^{-1} min^{-1}, 2.94 g.

25.2 1, 1.51×10^{-5} s^{-1}, 9.82 mmol L^{-1}. **25.3*** 1, 1.2×10^{-4}.

25.4 1, 5.84×10^{-3} s^{-1}, 1.98 min. **25.5*** 97.0 kJ mol^{-1}.

25.6* 55.4 %. **25.7** 1, 2.8×10^{-4} s^{-1}.

25.8* 3.65×10^{-3} min^{-1}, 274 min. **25.9** 2.37×10^7 L mol^{-1} s^{-1}.

25.10* 1, 7.2×10^{-4} s^{-1}. **25.11*** Propeno; 1; HCl: 3.

25.12* velocidad = $kK_2K_1[HCl]^3[CH_3CH{=}CH_2]$.

25.13 −18 kJ mol^{-1}, +10 kJ mol^{-1}.

25.14* 1.14×10^{10} L mol^{-1} s^{-1}, 16.7 kJ mol^{-1}.

25.15 Se desvía de la teoría a bajas presiones.

25.16* 10 mmol L^{-1}. **25.17*** $[B]_\infty/[A]_\infty = k/k'$.

25.19*

25.20 Equivalente cuando B es un intermedio reactivo.

25.21 $t_{1/2}/t_{3/4} = (2^{n-1} - 1)/\{(\frac{4}{3})^{n-1} - 1\}$. **25.22***

25.24* $E_a = 105$ kJ mol^{-1}, $\Delta G = -26.6$ kJ mol^{-1}, $\Delta H = -34.3$ kJ mol^{-1}; aún es favorable bajo condiciones prebióticas.

25.25 $v_{máx} = k(([A]_0 + [B]_0)/2)^2$ para $[B]_0 \le [A]_0$, $(x/[A]_0) \le 1$ corresponde a la realidad.

25.26* 2.01 min, 1 min, 0.693 min.

25.27 $x = \{[B]_0 - [A]_0 f(t)\}/(1 - f(t))$; $f(t) = \exp\{-([A]_0 - [B]_0)\,kt\}$.

25.28* 1.03×10^9 L mol^{-1} s^{-1}, 13.9 kJ mol^{-1}.

25.29 9×10^{-10} mol L^{-1} s^{-1}, 3×10^5 s.

25.30* (a) 2.1×10^{-15} mol L^{-1} s^{-1}; (b) 1.6×10^{-15} mol L^{-1} s^{-1}.

25.31 (a) 1.1×10^{-16} mol L^{-1} s^{-1}; (b) 2.2×10^{11} kg o 220 Tg.

25.32* 121.2 kJ mol^{-1}, 247.0 J K^{-1} mol^{-1}.

26.1* 1.9×10^{20} s^{-1}, 3.1×10^{-4} einstein s^{-1}. **26.2** 5.1×10^8 L mol^{-1} s^{-1}.

26.3* **26.4** 5.0×10^7 L mol^{-1} s^{-1}.

26.5* $N(t) = N_0 e^{(b-d)t}$; se ajusta a los datos con $R^2 = 0.983$.

26.6* $([A_0] + [P]_0)^2\, kt_{max} = \frac{1}{2} - p - \ln 2p$.

26.7 $([A]_0 + [P]_0)^2\, kt_{max} = (2 - p)/2p + \ln(2/p)$.

26.9* $f = k_2k_4[CO]/\{k_2[CO] + k_3[M]\}$.

26.11* $\delta M = M\{kt[A]_0(1 + kt[A]_0)\}^{1/2}$.

26.12 (a) $M(1 + 4p + p^2)/(1 - p^2)$; (b) $(6\langle n\rangle^2 - 6\langle n\rangle + 1)\langle n\rangle$.

26.13* $\dfrac{d[A]}{dt} = -I - k_2\left(\dfrac{I}{k_3}\right)^{1/2}[A]$.

26.15 $[B] = (I_a/k)^{1/2} \propto [A]^{1/2}$.

26.16* $[X] = k_c/k_b$, $[Y] = k_a[A]/k_b$.

26.18* La etapa 1 es autocatalítica. $a/r < S_0$: la infección se extiende; $a/r > S_0$: la infección desaparece.

26.19* **26.20** 5.9×10^{-13} mol L^{-1} s^{-1}.

26.21* (a) Tanto para X = H como para X = Cl, los datos se ajustan mejor a la ecuación de velocidad integrada de segundo orden que a la de primer orden, tal como se evidencia comparando los coeficientes de correlación y las desviaciones estándar de las pendientes y ordenadas en el origen. (b) Velocidad = $-k_2k_1$ $[(ClRh(CO)_2)_2][ArHgCl]^2/[HgCl_2]$.

26.22* (a) Iniciación, propagación, propagación, terminación, iniciación; (b) $d[NO]/dt = -2k_b(k_{-d}/k_d)^{1/2}[O_2]^{1/2}[NO]$; (c) $E_{a,ef} = E_b + \frac{1}{2}E_{-d} - \frac{1}{2}E_d$; (d) $E_{a,ef} = 381$ kJ mol^{-1}, consistente con el límite superior del intervalo; (e) $d[NO]/dt = -2k_b(k_a/2k_d[M])^{1/2}[NO]^2$; (f) $d[NO]/dt = -2k_b(k_e/2k_d[M])^{1/2}[O]^{1/2}[NO]^{3/2}$, siendo k_e la contante de velocidad de la reacción $NO + O_2 \rightarrow O + NO_2$; $E_{a,ef} = 253$ kJ mol^{-1}, consistente con el límite inferior del intervalo.

26.24* Cuando la etapa (b) es la determinante de la velocidad y la (a) es un equilibrio rápido de manera que [I] es estacionaria.

27.1 (a) 0.044 nm^2; (b) 0.15. **27.2*** 0.007, 0.0040 nm^2.

27.3 1.7×10^{11} L mol^{-1} s^{-1}, 3.6 ns.

27.4* +83.8 kJ mol^{-1}, +19.1 J K^{-1} mol^{-1}, 85.9 kJ mol^{-1}, +79.0 kJ mol^{-1}.

27.5* 2–. **27.6** 0.658 L mol^{-1} min^{-1}. **27.8***

27.10 $P = 5.2 \times 10^{-6}$. **27.11*** $\log v \propto I^{1/2}$.

27.12* 1.4×10^6 L mol^{-1} s^{-1}. **27.13*** 1.2×10^6 L mol^{-1} s^{-1}.

27.15* (a) 2.7×10^{-15} m^2 s^{-1}; (b) 1.1×10^{-14} m^2 s^{-1}.

27.16 2×10^{-13} m^2 s^{-1} si $v^{\ddagger} = v$; 9×10^{-13} m^2 s^{-1} si $v^{\ddagger} = \frac{1}{2}v$.

27.17* **27.18** 5.

27.19* $k_1 = 3.82 \times 10^6$ L mol^{-1} s^{-1}, $k_2 = 5.1 \times 10^5$ L mol^{-1} s^{-1}, $k_3 = 4.17 \times 10^6$ L mol^{-1} s^{-1}, $k_2/k_1 = 0.13$.

27.20 1.6×10^{-3}, 1.8×10^{-3}.

27.21* Un complejo de dos iones monovalentes del mismo signo.

27.22 6.23×10^9 L mol^{-1} s^{-1}, 0.37 nm.

27.23* $k = k_1k_2/k_4$, $k' = k_1$; (b) $D(FO - F) \approx E_{a1} = 140.6$ kJ mol^{-1}, $D(O - F) = 244.7$ kJ mol^{-1}, $E_{a2} = 20.3$ kJ mol^{-1}.

27.24 k_2 (átomos)/k_2(moléculas) = 3×10^7.

27.25 −148 J K^{-1} mol^{-1}, 60.44 kJ mol^{-1}, 62.9 kJ mol^{-1}, 104.8 kJ mol^{-1}, respectivamente.

27.26* $\ln k$ se ajusta a la ecuación de Arrhenius con $A = 3.12 \times 10^{14}$ L mol^{-1} s^{-1}, $E_a = 193$ kJ mol^{-1}, $R = 0.999\,76$; $\ln k'$ se ajusta a $A' = 7.29 \times 10^{11}$ L mol^{-1} s^{-1}, $E_a' = 175$ kJ mol^{-1}, $R = 0.998\,48$.

28.1 (a) 1.61×10^{15} cm^{-2}; (b) 1.14×10^{15} cm^{-2}; (c) 1.86×10^{15} cm^{-2}.

28.2* 0.37 $Torr^{-1}$.

28.3 (a) 164, 13.1 cm^3; (b) 264, 12.5 cm^3. **28.4*** 1.4 mL, 5.9 m^2.

28.5 Mejor con BET; 75.4 cm^3, 3.98. **28.6*** 2.4, 0.16.

28.7 0.02 Torr s^{-1}. **28.9*** $U \propto C_6/R^3$, 294 pm.

28.10* **28.11***

28.12 $d\mu' = (RTV_\infty/\sigma)\, d\ln(1-\theta)$.

28.13* (a) $v = gkT/p'$; (b) $R = 0.959$ para la ecuación lineal que conduce a $g = 1.0 \times 10^{21}$ m^{-3} s^{-1}, $z(t)$ no es lineal; $z(t) = a(e^{ht} - 1)$, con $a = 5.71$ cm, $b = 0.35$ s^{-1}, $R = 0.994$.

28.14 $K = 0.138$ mg g^{-1}, $n = 0.58$, debe conocerse la cantidad correspondiente al recubrimiento de una monocapa.

28.15* −20.1 kJ mol^{-1}, −63.6 kJ mol^{-1}.

28.16 $n = 5.78$ mol kg^{-1}, $K = 7.02$ Pa^{-1}. **28.17*** 40.4.

28.18 El análisis por regresión proporciona los siguientes coeficientes de correlación: R(Langmuir) = 0.973; R(Freundlich) = 0.999 94; R(Temkin) = 0.9590. La isoterma de Freundlich es la que mejor se ajusta.

28.19* (a) Los valores de R están entre 0.975 y 0.998; el ajuste es bueno a todas las temperaturas. (b) $k_a = 3.68 \times 10^{-3}$, $k_b = 2.62 \times 10^{-5}$ ppm^{-1}, $\Delta_{ad}H = -8.67$ kJ mol^{-1}, $\Delta_b H = -15.7$ kJ mol^{-1}.

28.20* (a) $k = 0.2289$ y $n = 0.6180$; $R = 0.9995$. (c) $k = 0.5227$, $n = 0.7273$; $R = 0.996$.

28.21 (a) $K[(\text{mg L}^{-1})^{-1}]$, $K_F[(\text{mg L}^{-1})^{-1/n}]$, $K_L[(\text{mg L}^{-1})^{-1}]$; (b) R(lineal) = 0.9612; R(Freundlich) = 0.9682, R(Langmuir) = 0.9690; con estos supuestos los ajustes son igualmente satisfactorios, pero no buenos. Hay que descartar la isoterma de Langmuir ya que proporciona un valor de K_L negativo; el ajuste a la isoterma de Freundlich presenta una desviación estándar elevada. Por tanto, la isoterma lineal parece la mejor, aunque para este tipo de sistema se prefiere la de Freundlich. (c) $q_{goma}/q_{carbón} = 0.164\, c_{eq}^{-0.46}$; por tanto, mucho peor.

29.1* 0.38, 0.78 mA cm^{-2}. **29.2** $a(Sn^{2+}) \approx 2.2a(Pb^{2+})$.

29.3* 0.25 mm. **29.4** 45 %, 45 %.

29.5* 87 mA. **29.6***

29.7 6 μA. **29.8*** 0.28 mg cm^{-2} d^{-1}.

29.9* 7.2 μA. **29.11*** $j/j_L = 1 - \exp(F\eta_c/RT)$.

29.12* (a) $E_0 = -0.618$ V, η/mV = −84, −109, −134, −194; (b) $j_c/(\mu\text{A cm}^{-2}) = 0.0324$, 0.0469, 0.0663, 0.154; (c) $j_0 = 0.009\,97$ μA cm^{-2}, $\alpha = 0.363$; un ajuste excelente, $R = 0.999\,94$.

29.14 0.50, 0.150 A m^{-2}, −0.038 A m^{-2}.

29.15* (a) No hay zona lineal; no se puede utilizar la ecuación de Tafel para calcular j_0 y α.

29.16* $j_0 = 2.00 \times 10^{-5}$ mA m^{-2}, $\alpha = 0.498$; $R = 0.9990$. No hay desviaciones significativas.

Respuestas parciales a los microproyectos

Parte 1: Equilibrio

1.1 (c) 18.30 cm^3 mol^{-1}, 5789 cm^3 mol^{-1}.

1.2 (a) 501 K; (b) virial: 0.455 L mol^{-1}, 0.598 L mol^{-1}; ideal: 0.496 L mol^{-1}, 0.621 L mol^{-1}; (c) π_T = 2.91 kJ L^{-1}, ΔS_m = −40.4 J K^{-1} mol^{-1}, ΔH_m = −0.99 kJ mol^{-1}, ΔG_m = +14.1 kJ mol^{-1}.

1.4 $\Delta_f H^{\ominus}$ (Na^+, aq) = −240.65 kJ mol^{-1}.

1.5 (a) $\Delta_{sub}H$(1 Torr) = +80.84 kJ mol^{-1}, $\Delta_{sub}S$(1 Torr) = +201.1 J K^{-1} mol^{-1}; (b) $\Delta_{atom}H$ = +11 525 ± 5 kJ mol^{-1}.

1.8 (b) −24.9 kJ mol^{-1}.

1.9 (e) 45.1 kPa para el metanol en TAME, 25.3 kPa para TAME en metanol; (f) 9.89 kPa.

1.10 (a) F(1500 K) = 3, F(1100 K) = 2; (c) 0.67 g Pb per g Cu; 0.050 g Cu per g Pb.

1.12 (a) p (450°C) = 215 bar, p (400°C) = 118 bar; (b) p (450°C) = 360 bar, p (400°C) = 210 bar.

1.13 (a) mp(SiO_2) = 1934.1 K, mp(Si) = 1715.5 K; (c) 5.3 por ciento de impurezas de carbono.

1.14 (b) masa de carbono máxima en el océano ≈ 9.1×10^{17} toneladas.

1.15 (b) $E^{\ominus}$ = 2.05 V, $\Delta_r G^{\ominus}$ = −395.6 kJ mol^{-1}, $\Delta_r H^{\ominus}$ = −586.21 kJ mol^{-1}, $\Delta_r S^{\ominus}$ = −639.29 J K^{-1} mol^{-1}; $E^{\ominus}$ (15°C) = 2.083 V; E (25°C, Q) = 2.185 V; (c) pH = 5: 1.0997 V; pH = 8: 0.745 V; E ($PbSO_4$/Pb) = −0.3588 V.

1.16 pK_a (25°C) = 6.733; a_0 = 41.47, a_1 = 3627 K, a_2 = 6.326.

Parte 2: Estructura

2.1 (b) 255.1 K; (c) 281.9 K, 81.1 por ciento.

2.3 (b) 3s nodos radiales: $\rho = 3 \pm 3^{1/2}$, no hay plano nodal; 3p_x nodos radiales: ρ = 0 y 4, plano nodal yz (ϕ = 90°); 3d_{xy} nodos radiales: sólo ρ = 0, plano nodal xz (ϕ = 0) y plano nodal yz (ϕ = 90°); (c) $13.5a_0/Z$.

2.4 (b) $n_{max} \approx 29$.

2.5 (c) A/hc = 46 119 cm^{-1}, B = 1.4275, C = 2.3896, D = 88.99 pm, ε/hc = 1750 cm^{-1}.

2.6 (b) ν = 2169.2 cm^{-1}, $x\nu$ = 13.12 cm^{-1}, B = 1.93 cm^{-1}, α = 0.0175 cm^{-1}, $D_J = 4.44 \times 10^{-6}$ cm^{-1}; (c) $I_e = 1.436 \times 10^{-46}$ kg m^2, R_e = 112.29 pm, D_e = 89 869 cm^{-1}, D_0 = 88 788 cm^{-1}, $I_{v=0} = 1.442 \times 10^{-46}$ kg m^2, $I_{v=1} = 1.455 \times 10^{-46}$ kg m^2, $R_{v=0}$ = 112.54 pm, $R_{v=1}$ = 113.04 pm.

2.7 (c) $h \leq 30$ m.

2.9 (b) E_{min} = −15.367 eV, R_e = 131.864 pm, D_e = 1.7612 eV.

2.10 (a) E_{min} = −15.96 eV, R_e = 106.009 pm, D_e = 2.354 eV, η = 1.238.

2.11 (b) $\beta \approx -21\,135$ cm^{-1}; (c) $E_{desloc} = 1.5176\beta$.

Parte 3: Cambio

3.1 (b) J_0 = 7.55 mmol m^{-2} h^{-1}.

3.2 (b) Λ_m^0 = 391.347 S cm^2 mol^{-1}, K_a = 0.157.

3.3 (b) log (A) = 11.09, E_a = 73.8 kJ mol^{-1}; hacia 293.15 K: $\Delta^{\ddagger}H$ = 71.4 kJ mol^{-1}, $\Delta^{\ddagger}S$ = −40.8 J K^{-1} mol^{-1}; (c) a = 0.411, b = −0.192, $c = 1.369 \times 10^{-3}$ K^{-1}.

3.4 (a) a = 1, b = 0.5; (b) k (433.15 K) = 0.077 $cm^{3/2}$ $s^{-1/2}$ $mol^{-1/2}$, $A = 5.002 \times 10^{16}$ $cm^{3/2}$ $s^{-1/2}$ $mol^{-1/2}$, E_a = 147.7 kJ mol^{-1}.

3.5 (a) 0.012 por ciento de ozono.

3.6 (a) período ≈ 5 años; (b) atractor: [X] = 22.35, [Y] = 21.88.

3.7 A partir de la regresión x^{-1} frente a c^{-1}: R = 0.99836, coeficiente de variación = 7.381, $x_{máx}$ = 0.380, K = 0.351 L mg^{-1}, área superficial específica = 658 m^2 g^{-1}.

Índice alfabético

Las cifras seguidas de una t remiten a las tablas del texto y de la *Sección de datos.*

Absorbancia, 460
Absorción, características, 503t, 947t
estimulada, 461
hasta estados no enlazantes, 508
intensidades, 461 y sigs.
línea lorentziana, 552
primaria, 802t
triplete-triplete, 802t
Abstracción, 802t
Aceleración de la gravedad, 3
Acetona y cloroformo, presiones parciales, 177
Acidez, constantes de disoluciones acuosas, 233t, 937t, 938t
Ácido(s) acético, constante de acidez en agua, 233t
carbónico, constante de acidez en agua, 233t
carboxílicos, datos termodinámicos, 926t
cianhídrico, constante de acidez en agua, 233t
clasificación, 231
concentración molar, 233
conjugado, 232
débil, disolución, energía de Gibbs, 233
débil, grado de ionización, 233
esteárico, 709
fosfórico, constante de acidez en agua, 233t
fuerte, disolución, energía de Gibbs, 233
isoesteárico, 709
y bases, equilibrio químico, 231
Ácido-base, indicador, 237
valoración, 233
Acomodación, 861
Acoplamiento de Russell-Saunders, 379-381
diagrama de correlación, 381
hiperfino de átomos, constantes, 563t, 948t
magnitud de las constantes en NMR, 542
patrones en NMR, 539
spin-órbita, 374, 375
spin-órbita, fuerza, 376
spin-órbita, niveles espectrales, 376
spin-spin, mecanismos de polarización, 543, 544
spin-spin, niveles de energía, 545
spin-spin, origen, 542
Activación, entalpía, 69t, 839
entropía, 839
y energía de Gibbs estándar, 839
Actividad catalítica, 872
definición, 250
del disolvente, 184
del soluto, 185
del soluto, medida, 186
iónica, 250 y sigs.
iónica, coeficientes medios, 250
iónicos medios en agua, coeficientes, 255t
y molalidad, 187
Acumulación de energía, 802t
Adenosina difosfato, 238
trifosfato, 237 y sigs.; *véase también* ATP
Adiabática de un gas ideal, 67
Adición, 802t
Adsorbato, 853
Adsorbente, 853
Adsorción, 853
disociativa, perfiles de energía potencial, 867
en superficies, 861
isostérica, medida, 864
velocidad, 867
y catálisis, 870
Aerosol, 704
Afinidades electrónicas, 370t, 943t
Agente oxidante, 256
reductor, 256
Agua, capacidad calorífica, 63t
coeficiente de compresibilidad isotérmica, 87t
coeficiente de dilatación cúbica, 87t
constante crioscópica, 181t
constante ebulloscópica, 181t
curva de enfriamiento de la isobara, 197
de noventa grados, orbitales atómicos, 414
diagrama de fases, 145, 146, 196
diagrama de Walsh, 413
eje de simetría, 430
en etanol, volumen molar parcial, 166
energía de Gibbs de formación estándar, 120t
entalpía de formación estándar, 72t
entropía estándar de fusión, 109t
entropía estándar de tercer principio, 113t
entropía estándar de vaporización, 109t
lineal, orbitales moleculares, 413
mecanismo de conducción de Agmon, 743
modos normales, 486
permitividad relativa, 248t
planos de simetría, 431
punto triple, 145
tensión superficial, 156
volumen molar, 166
volumen molar parcial, 167
y presión, 149
Aislante, 420, 422, 423
Alanina, 437
diagrama de Ramachandran, 703
Alcanfor, 658
constante crioscópica, 181t
constante ebulloscópica, 181t
momento dipolar, 659
polarizabilidad, 659
Alcoholes, datos termodinámicos, 926t
Aldehídos, datos termodinámicos, 926t
Aleación de metales, 194
Aluminio, compuestos del, datos termodinámicos, 927t
propiedades físicas, 923t
Aluminosilicatos porosos, 853 y sigs.
Amoniaco, composición de equilibrio de la síntesis, 226
constante de equilibrio de la síntesis, 222
eje de simetría, 430
energía de Gibbs de formación estándar, 120t
entalpía de formación estándar, 72t
entropía estándar de tercer principio, 113t
permitividad relativa, 248t
variación de energía molar interna, 87
Amplitud, 918
de orbital molecular antienlazante, 401
de probabilidad, 298
Análisis a tiempo real de reacciones, 767
de rayos X, 638
térmico y fases, 197
Anarmonicidad, 481
Anchura natural, 465
Ángulo de arco iris, 672
de contacto, 160
de rotación óptica, 661
Anillo de almacenamiento de sincrotón, 457
Anión, configuración, 369
Anisotropía de cambios de energía potencial, 844
de la polarizabilidad, 656
Ánodo de sacrificio, 899
definición, 258
Antiferromagnético, material, 674

Antimonio, compuestos del, datos termodinámicos, 927t
Apantallamiento(s) atómicos, constantes, 942t
constante, 366, 367t, 532
origen de las constantes, 535
químico y electronegatividad, 536
y cores internos de los átomos, 536
y corriente diamagnética, 537
y longitud de Debye, 252
Aproximación de Born-Oppenheimer, 389 y sigs.
de Hückel, 414, 415
de Stirling, 572
orbital, 363
Arco de mercurio, 457
Argón, coeficiente de Joule-Thomson, 92t
configuración, 369
entropía estándar de fusión, 109t
entropía estándar de vaporización, 109t
propiedades físicas, 923t
temperatura de inversión, 92t
Armónico(s) esféricos, 336t
simple, movimiento, 917
Aromática, estabilidad, 417, 418
Arrhenius, ecuación, 779
interpretación de los parámetros, 781
parámetros, 779, 780t, 953t, 954t
representación, 779, 780
Arsénico, compuestos del, datos termodinámicos, 927t
Arseniuro de galio, 208
Ascenso capilar, 159
ebulloscópico, 178
Atmósfera, 14t
iónica, 251
iónica, efecto de relajación, 747
iónica, potencial, 254
iónica, simetría, 747
temperatura y reacciones químicas, 803
Atomización, entalpía, 69t
Átomo(s) complejos, espectros, 372
de helio, 364
desdoblamiento de niveles de energía, 377
estructura electrónica, 345 y sigs.
hidrogenoides, 345
hidrogenoides, espectros, 346
hidrogenoides, estructura, 346, 347
multielectrónicos, 345
multielectrónicos, estructura, 363
multielectrónicos, función de onda, 363
multielectrónicos, interacción entre electrones, 363, 364
radiación emitida, 292
ATP, 237 y sigs.
valores estándar de la hidrólisis, 239
Atracción molecular, 31
Atractor, 817
extraño, 817
Aufbau, principio, 367
Autocatálisis, 812
concentración de producto, 812
Autoprotólisis, constante, 232
Avance de la reacción, 218
Avogadro, número, 2
principio, 19
Azeotropo, 202
de alto punto de ebullición, 202
de bajo punto de ebullición, 202
Azimut, 335
Azúcar, datos termodinámicos, 927t
Azufre, compuestos del, datos termodinámicos, 927t
propiedades físicas, 923t

Balanza de Gouy, 673
superficial, 709
Banda, formación, 420
p, 421
s, 421
Bar, 14t
Bario, compuestos del, datos termodinámicos, 928t
Barómetro, 15
Barrera, probabilidades de transición, 325
Base(s), clasificación, 231
conjugada, 231
constante de equilibrio de la protólisis, 235
débil, grado de ionización, 233
equilibrio de transferencia protónica, 231
y ácidos, equilibrio químico, 231
Beattie-Bridgman, ecuación, 35
Beer-Lambert, ley, 460
Benceno, anión, espectro ESR, 559
coeficiente de compresibilidad isotérmica, 87t
coeficiente de dilatación cúbica, 87t
constante crioscópica, 181t
constante ebulloscópica, 181t
corriente inducida por campo externo, 538
deslocalización, 417
energía de Gibbs de formación estándar, 120t
entalpías de formación y combustión, 71t
entropía estándar de fusión, 109t
entropía estándar de tercer principio, 113t
entropía estándar de vaporización, 109t
orbitales Hückel, 418
permitividad relativa, 248t
sección de colisión, 29t
tensión superficial, 156
y ciclohexano, mezcla termodinámica, 178
Benson, grupos termodinámicos, 934t
Berilio, energía de ionización, 370, 371
Berthelot, ecuación, 35
Bicapa eléctrica, 707, 708
Biestabilidad y oscilación química, 815
Birge-Sponer, representación, 482, 483
Birrefringencia circular, 660
Bivariante, sistema, 195
Bohr, condición de frecuencia, 347
radio, 350
Boltzmann, constante, 29
distribución, 7-9, 570, 573 y sigs.
fórmula, 582
Ludwig, 7
Bomba calorimétrica, 61
calorimétrica de volumen constante, 57
Bombeo del láser, 510
Boquilla supersónica, 670
Borano, 434
Born, ecuación, 248
interpretación, 301 y sigs.
interpretación de la función de onda, 298
Born-Oppenheimer, aproximación, 389 y sigs.
Boro, energía de ionización, 371
propiedades físicas, 923t
Bosón(es), 340
idénticos, 364, 365
Boyle, ley, 17, 18
temperatura, 32
Bracket, notación, 320
Bragg, deducción de la ley, 627
ley, 628
Bravais, redes, 623, 624
Bremsstrahlung, 627
Bromo, compuestos del, datos termodinámicos, 928t
e hidrógeno, mecanismo de reacción, 799
propiedades físicas, 923t
Brønsted-Lowry, clasificación, 231
Bruselator, 814
atractor, 814
ciclo límite, 814
Buckminsterfulereno, 434
Burbujas, 157
Butadieno, determinante secular, 415
orbitales frontera, 417
y energía de enlace de electrones π, 416

Cadena cinética, longitud, 808
libremente articulada, 697
Cadmio, compuestos del, datos termodinámicos, 928t
Calcio, compuestos del, datos termodinámicos, 928t
Calcita, transformación en aragonito, 61
Calor, cálculo a partir del trabajo, 53
definición, 49
definición mecánica, 52
transferencia, 49, 57
y trabajo en un sistema, 51
y transferencia de energía, 48
Calorífica, capacidad, 58
Calorimetría, 57
Calorímetro adiabático de llama, 61
de llama a presión constante, 61
Cámara de niebla, 159
Cambios dirección espontánea, 99
Camino, funciones, 83
Campo autoconsistente de Hartree-Fock, 371
de radiofrecuencia, efecto, 549
eléctrico, 7, 664
eléctrico de un dipolo, disminución, 662
eléctrico y momento dipolar, 474
electromagnético, energía, 6
estático, efecto, 548
magnético, 7
magnético, niveles de spin electrónico, 559
Caos determinístico, 817
químico, 816, 817
Capa cerrada, 366
cerrada, momento angular orbital, 378
de difusión de Nernst, 890
del átomo, 354
Capacidad adiabática y calorífica, 66
calorífica, 58, 290, 606
calorífica a presión constante, 63, 64, 92, 155
calorífica a volumen constante, 58, 64, 92
calorífica específica, 58
calorífica molar, 290, 291
calorífica molar a presión constante, 63
calorífica molar a volumen constante, 58
calorífica molar de un gas, 64
calorífica molar y temperatura, 925t
calorífica total, 607
calorífica vibracional y temperatura, 607
calorífica y adiabática, 66

calorífica y temperatura, 63t, 606
caloríficas, relación entre, 66
Caparazón esférico, 696
Capilar, ascenso, 157
Capilaridad, 159
Caracteres, 438, 441
Característica de absorción, 947t
Carbonilo, grupo como cromóforo, 505
transiciones, 503
Carbono, compuestos del, datos termodinámicos, 928t, 929t
llenado progresivo, 367
propiedades físicas, 923t
tetravalencia y teoría de enlace-valencia, 394
Carga nuclear apantallada, 366
nuclear efectiva, 366
nuclear y acoplamiento spin-órbita, 376
parcial, 407
Carnot, ciclo, 104, 106
Catálisis, 811 y sigs.
básica, 811
curva de volcán, 872
y adsorción, 870
Catalizador(es), definición, 811
homogéneo, 811
propiedades, 873t
selectivos de forma, 870
y constante de equilibrio, 225
Catástrofe ultravioleta, 289
Catión, configuración, 369
Cátodo, definición, 258
Cavidad, 157
del medio del láser, 510
Celda(s) de trabajo, potencia, 895, 896
electrolítica, definición, 255
electrolítica, reacciones, 258
electroquímicas, 245 y sigs., 255 y sigs.
unidad, 622
unidad centrada en el cuerpo, 624
unidad centrada en la base, 624
unidad centrada en las caras, 624
unidad, dimensiones, 625
unidad, notación, 623
unidad primitiva, 622
Celsius, escala, 17
Células biológicas, concentración de iones, 263
Centro de inversión, 406, 433
de simetría, 431
Cero absoluto, 19
Cesio, compuestos del, datos termodinámicos, 929t
Cetona, datos termodinámicos, 926t
Charles, ley, 19
Ciclo de Carnot, 104, 106
reversible, descomposición, 106
termodinámico, 104
Ciclohexano, entropía estándar de vaporización, 109t
y benceno, mezcla termodinámica, 178
Ciclopentano y tetracloroetano, mezcla termodinámica, 178
Cinética química, 765
Clapeyron, ecuación, 153
Clasificación de Brønsted-Lowry, 231
de Ehrenfest, 154
Clatrato, caja, 707
Clausius, desigualdad, 106
Clausius-Clapeyron, ecuación, 154
Clausius-Mossotti, ecuación, 658
Cloro, compuestos del, datos termodinámicos, 929t
propiedades físicas, 923t
Clorofila, espectro de absorción, 500
Cloroformo y acetona, presiones parciales, 177
Cloruro de cesio, estructura, 640, 641
sódico, energía de Gibbs de formación estándar, 120t
sódico, entalpía de formación estándar, 72t
Coadsorción, 870
Coagulación, 707
Cobre, compuestos del, datos termodinámicos, 929t
propiedades físicas, 923t
Cociente de reacción, 219
Coeficiente(s) adiabático, 66
de absorción estimulada de Einstein, 461
de absorción integrado, 461
de absorción molar, 460
de actividad de disoluciones de electrolitos, 245
de actividad iónica, medios, 250
de actividad, medida, 267
de actividad, medios en agua, 255t, 939t
de compresibilidad isotérmico, 87t, 90
de conductividad térmica, 729
de Debye-Hückel-Onsager, 748t, 952t
de difusión, 729, 751t, 952t
de difusión en agua, 690t
de difusión, medida, 755
de dilatación cúbica, 87
de emisión espontánea de Einstein, 462
de emisión estimulada de Einstein, 462
de fricción de partículas, 688
de fricción y geometría molecular, 950t
de Joule-Thomson, 92t, 934t
de Joule-Thomson, signo, 92
de sedimentación y geometría molecular, 690t
de transferencia, 889t
de transferencia catódico, 886
de transmisión, 835
de van der Waals, 37, 924t
de viscosidad, 730
osmótico del virial, 684
Colatitud, 335
Colectivo canónico, 585
concepto, 585
configuraciones dominantes, 585
energía interna, 586
Coligativas, propiedades, 179
Colisión(es), barrera de energía potencial, 845
de un gas con las superficies, 726
densidad, 824
diámetro, 29
dirección de ataque, 844
elástica, 24
frecuencia, 29
moleculares, dinámica, 841 y sigs.
reactivas, 841 y sigs.
requisito energético, 825, 826
requisito estérico, 827
sección, 29t, 825, 827, 924t
teoría, 824
velocidades en gases, 824
y separación, 844
Coloide(s), 704 y sigs.
clasificación, 704
doble capa eléctrica, 707, 708
estabilidad, 705
estructura, 705
fuerzas de atracción, 705, 706
hidrófilo, 704
hidrófobo, 704
liófilo, 704
potencial zeta, 707
propiedades, 704
purificación, 705
radio de esfuerzo, 707
Colorante saturable, 511
Combinación(es) de diferencias, 484
lineal de orbitales atómicos (LCAO), 397
lineales adaptadas a la simetría (SALC), 447
lineales de orbitales, clasificación, 443
Combustión, 48
entalpía, 69t
Compartimento electródico, 255
Complejo activado, absorción, 838
activado, concentración, 835
activado, estado de transición, 836
activado, observación experimental, 838
activado, teoría, 834
activado, velocidad de desaparición, 834
Componente de un sistema, definición, 194
Composición de la mezcla de reacción, 218
Compresibilidad, coeficiente isotérmico, 90
isotérmica, coeficientes, 87t, 934t
Compresión de una reacción, 225
factor, 31, 32
variación del factor, 31
Compuestos inorgánicos, datos termodinámicos, 927t-933t
inorgánicos, propiedades físicas, 923t
nitrogenados, datos termodinámicos, 927t
orgánicos, datos termodinámicos, 926t, 927t
orgánicos, propiedades físicas, 923t
Concentración de equilibrio, 217
determinación experimental, 766
micelar crítica, 706
molar, definición, 2
perfil, 834
Condensación, 32
velocidad, 174
Condición de contorno, 316
de frecuencia de Bohr, 347
de resonancia, 531
Conducción eléctrica, 726
térmica, 726
Conductancia de una disolución, definición, 739
Conductividad(es) de disolución de electrolitos, 738, 739
iónicas, 744
iónicas, límite, 740t, 952t
molar, límite, 740, 742
molar y concentración de electrolito, 740
molar y fuerza iónica, 748
puente de conductividades, 738
térmica, 731
y atmósfera iónica, 747 y sigs.
Conductor metálico, 420
Configuración de macromoléculas, 696 y sigs.
dominante, 572
molecular instantánea, 571
Conformación de macromoléculas, 696 y sigs.
Congelación, constantes, 181t
Conjunto canónico, 585
canónico, distribución de los elementos, 586
Conmutación, principio, 511
Q, 511
Constante(s) catalítica máxima, 787
crioscópica, 181, 936t
de acidez, 231
de acidez de disoluciones acuosas, 937t, 938t
de acidez en agua, 233t

de acoplamiento escalar, 538
de acoplamiento hiperfino de átomos, 563t
de acoplamiento spin-órbita, 375
de anarmonicidad, 482
de apantallamiento, 366, 367t, 532
de apantallamiento atómicas, 942t
de apantallamiento, origen, 535
de autoprotólisis, 232
de autoprotólisis del agua, 232
de basicidad, 232
de Boltzmann, 29
de distorsión centrífuga, 471
de equilibrio, 265
de equilibrio, cálculo, 222
de equilibrio, relación entre, 224
de equilibrio termodinámico, 222
de equilibrio y catalizador, 225
de equilibrio y entalpía positiva, 224
de equilibrio y enzima, 225
de equilibrio y función de partición, 611
de equilibrio y molalidades, 224
de equilibrio y potencial de pila estándar, 263
de equilibrio y temperatura, 229
de Faraday, 253
de fuerza, 326, 479, 917
de fuerza del enlace, 478
de la ley de Henry, 176t
de la ley de Henry para gases, 936t
de normalización, 299, 317
de Planck, 289
de radiación, segunda, 288
de Rydberg, 346, 353
de sedimentación, 689
de solubilidad, 268
de Stefan-Boltzmann, 288
de velocidad, 768, 836
de velocidad de estado a estado, 842
de velocidad efectiva, 787
dieléctricas, 248t, 939t
ebulloscópicas, 181t, 936t
rotacional, 468
Constituyentes de un sistema, definición, 194
Construcción de Maxwell, 36
Contacto, ángulo, 160
Contorno inmediato y funciones de onda, 317
Contribución diamagnética, 535
homopolar al momento dipolar, 653
paramagnética, 535
Convección y difusión, 754
Conversión interna, 509, 802t
Coordenadas, cilíndricas, 333
polares esféricas, 300, 335
Corey-Pauling, reglas, 702
Correlación de spin, 368
Corriente de anillo, 538
densidad, 881
Corrosión, 896, 897
inhibición, 899
intensidad, 898
proceso, 898
velocidad, 898
Coulomb, energía potencial, 3
Cracking, 874
Crecimiento en espiral, 855
Cresilfosfato, 709
Cristal(es), crecimiento, 853 y sigs.
crecimiento de las caras, 856
difracción, 633
iónicos, 640
líquidos, 737
líquidos, diagrama de fases, 738
metálicos, 639 y sigs.
refinamiento estructural, 637
Cristalina, estructura, 622
Cristalinos, sistemas, 623t
Cromatografía de fluido supercrítico, 147
por exclusión de tamaño, 692
por permeación de gel, 692
Cromo, compuestos del, datos termodinámicos, 929t
metálico, dispersión magnética, 644
Cromóforo(s), 503
doble enlace carbono-carbono, 504
Cronopotenciometría, 892
Cruce entre sistemas, 802t
Cuadrupolo, 663
Cuántica, teoría, 287 y sigs.
Cuantización, 301
de la energía, 289
espacial, 337
Cúbica, fase, 156
Cúbico, sistema, 623t
Cubo, elementos de simetría, 430
Cuerpo caliente, radiación emitida, 288
negro, distribución de energía, 288
negro, radiación, 288
negro, representación experimental, 288
Curie, ley, 673
Curva de energía potencial de Morse, 481
de energía potencial molecular, 390, 391, 479
de enfriamiento a lo largo de la isobara, 197
FID, 550
Curvatura y energía cinética, 305

Dalton, ley, 21, 198
Davisson-Germer, experimento, 294, 295
de Broglie, relación, 5, 295
Debye, ecuación, 657
extrapolación, 111
fórmula, 291
longitud y potencial de Coulomb, 252
temperatura, 292
Debye-Hückel generalizada, ley, 254, 255
ley límite, comprobación, 254
teoría, 251
Debye-Scherrer, método, 629
Decaimiento libre de la inducción, 550
Defecto cuántico, 373
de las superficies, 854
Degeneración, 323
lineal, 442
lineal y tabla de caracteres, 442
Delta de Kronecker, 321
Densidad de colisión, 824
de corriente, 881
de corriente anódica, 885
de corriente catódica, 885
de corriente de intercambio, 887, 889t, 954t
de corriente, límite, 891
de corriente neta, 884
de estados, 586
de flujo magnético, 673
de probabilidad, 298, 302
de probabilidad de un electrón, 398, 399
de solapamiento, 399
electrónica, 635, 636
electrónica y función de onda, 398, 401
total de energía, 288
Derivadas parciales, 86, 909, 910
Desacoplamiento de protón, 547
Desactivación no radiativa, proceso, 505
por colisiones, 465
radiativa, proceso, 505
Desapantallamiento, 533
y corriente diamagnética, 537
Descenso crioscópico, 181
Designación de paridad, 406
Desigualdad de Clausius, 106
Deslocalización, energía, 417
Desmagnetización adiabática, 114
adiabática nuclear, 114
Desnaturalización a nivel cuaternario, 704
a nivel secundario, 704
de proteínas, 704
Desorción, 853
a temperatura programada, 868
en flash, 861
en flash, espectro, 869
velocidad, 868
Desorden del movimiento térmico, 100
incremento, 100, 101
Desplazamiento químico, 532, 533
Despolarización, razón, 491
Destilación, 199
de líquidos inmiscibles, 202, 203
de líquidos parcialmente miscibles, 205
de mezclas, 201
fraccionada, 201
por arrastre, 203
sencilla, 201
Detector, 459
Determinante secular, 410, 414
Deuterio, compuestos del, datos termodinámicos, 929t
Diagrama de Ellingham, 230
de fases, 143, 144, 193 y sigs.
de fases de eutéctico, 207, 208
de fases del agua, 196
de fases, interpretación, 199
de fases, líquido-líquido, 203
de fases, regiones, 196
de fases, sólido-líquido, 206 y sigs.
de niveles de energías de orbitales moleculares, 401
de Ramachandran, 702
de Walsh, 412 y sigs.
grotriano, 363
grotriano del helio, 374
indicador, 55
LEED, 859
presión-composición, 198 y sigs.
presión-composición, interpretación, 199, 200
temperatura-composición, 201 y sigs.
Diálisis, 685
Diamagnéticos, materiales, 673
Diamante, coeficiente de compresibilidad isotérmica, 87t
coeficiente de dilatación cúbica, 87t
energía de Gibbs de formación estándar, 120t
entropía estándar de tercer principio, 113t
estructura, 638
formación a partir del grafito, 143
Diatérmico, límite, 16
Diclorobenceno, momentos dipolares de isómeros, 653
Dicroísmo circular, 661
Dieléctrico, 652
Dieterici, ecuación, 35
Diferencia de potencial de Galvani, 883
Diferenciales exactas, 83, 84
no exactas, 84
Difracción de electrones, 643, 644
de electrones, aparato, 645
de electrones de baja energía (LEED), 644, 858
de electrones, ruido de dispersión atómica, 645
de neutrones, 643
de polvo, patrón, 633

de rayos X, 627 y sigs.
de rayos X en monocristales, 634
de rayos X, factor de estructura, 634
de rayos X y configuraciones absolutas, 641
de un cristal, 633
técnicas, 621 y sigs.
Difractómetro de cuatro círculos, 634
Difusión, 726, 730, 748 y sigs.
coeficientes, 751t
de macromoléculas en agua, coeficientes, 950t
de un gas, velocidad neta, 730
distancia cuadrática media de partículas, 756
ecuación, 752
ecuación generalizada, 754
en agua, coeficientes, 690t
flujo neto en una zona, 753
paseo aleatorio unidimensional, 756
por convección, 753
primera ley de Fick, 750
probabilidades, 755
y convección, 754
Dilatación cúbica, coeficientes, 934t
Dinámica molecular de líquidos, 737
Diodo(s) cristalino, 459
emisores de luz, 516, 517
Dióxido de arbono, modos de tensión, 486
de carbono, capacidad calorífica, 63t
de carbono, coeficiente de Joule-Thomson, 92t
de carbono, diagrama de fases, 146, 147
de carbono, energía de Gibbs de formación, 120t
de carbono, entropía estándar de tercer principio, 113t
de carbono, isotermas, 31
de carbono, sección de colisión, 29t
de carbono supercrítico, 147
de carbono, temperatura de inversión, 92t
de nitrógeno, entalpía de formación estándar, 72t
Dipolo(s), 663
adición, 654
campo eléctrico, 664
eléctricos, 652
eléctricos, disposición paralela, 663
energía potencial de interacción, 662
inducido-dipolo inducido, interacciones, 666, 667
interacción entre, 661, 664
oscilante, 480
perpendicular al eje, 437
puntual, 662
Dislocación de tornillo, 854
de tornillo, crecimiento en espiral, 855
de tornillo, rotación, 855
Disociación, 508, 802t
límite, 509
Disociativo, estado y estado enlazante, 509
Disolución(es), 685
amortiguadas, 2 y sigs., 236 y sigs.
amortiguadora, pH, 236
binaria, presión de vapor, 197, 198
de electrolitos, conductividad, 738, 739
de electrolitos, termodinámica, 245 y sigs.
entalpía, 69t
ideal, 173, 174
ideal, entropía de mezcla, 173
ideal y presión de vapor, 199
ideales-diluidas, 175, 185
indicadora y número de transporte, 746
mono-fase, 194
presión osmótica, 179
propiedades, 178
punto de congelación, 179
punto de ebullición, 179
regular, 179
tampón, 236 y sigs.
temperaturas críticas, 204 y sigs.
Disolvente, actividad, 184
aromático y corrientes externas en NMR, 538
potencial químico, 179
presión de vapor, 179
puro, presión de vapor, 175
redución del potencial químico, 177
Dispersión, 194, 660
de arco iris, 672
de energía, 100
de haces moleculares, 860
de haces moleculares reactivos (MBRS), 872
de la luz, 694
de partículas grandes, 695
de partículas pequeñas, 695
dinámica de la luz, 696
efectos, 672
inelástica de neutrones, 739
magnética, 644
magnitud, 672
óptica rotatoria, 661
Raman superficial amplificada (SERS), 857
Rayleigh, 694
Dispositivo de carga acoplada, 459
de interferencia cuántica, superconductor, 673
Distorsión centrífuga, 471
Distribución de Boltzmann, 9, 570, 573 y sigs.
de Boltzmann y temperatura, 228
de Fermi-Dirac, 422
de Maxwell, 8, 9
de Planck, 289
de velocidades, 26
de velocidades de Maxwell, 26, 28
de velocidades de Maxwell, comprobación, 29
radial, 696
radial, cálculo de g, 736
radial de un ovillo aleatorio, 696
DLVO, teoría, 707
Doble capa difusa, 882
capa eléctrica, 707, 708, 882 y sigs.
capa eléctrica, modelo de Gouy-Chapman, 882
enlace del eteno, 396
Dopante, 423
Doppler, ensanchamiento, 464
Dulong y Petit, ley, 290, 291
Duplicación del período, 816, 817

Ebullición, constantes, 181t
Eco de spin, 555
Ecuación(es) de balance de materia, 832 y sigs.
de Beattie-Bridgman, 35
de Berthelot, 35
de Born, 248
de Butler-Volmer, 885, 887
de Clapeyron, 153
de Clausius-Clapeyron, 154
de Clausius-Mossotti, 658
de Debye, 657
de Dieterici, 35
de difusión, 752
de Einstein-Smoluchowski, 757
de estado, 14, 35, 608
de estado del virial, 32
de Eyring, 834, 836
de Gibbs-Duhem, 169
de Gibbs-Duhem, usos, 170
de Gibbs-Helmholtz, 132
de Henderson-Hasselbalch, 234
de Kammerlingh Onnes, 35
de Karplus, 542, 543
de Laplace, 157
de los gases ideales, 35
de Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada, 693
de McConnell, 562
de Nernst, 262
de Nernst-Einstein, 751
de ondas radial, 350
de Poiseuille, 733, 734
de Poisson, 252
de primer orden, 769
de Sackur-Tetrode, 588
de Schrödinger, 296, 316
de Schrödinger para la barrera, 324
de segundo orden, 769
de Stokes, 690
de Stokes-Einstein, 690, 751
de valores propios, 303
de van der Waals, 34, 35, 37, 137
de van der Waals, fiabilidad, 36
de van't Hoff, 227
de velocidad, 768
de velocidad de polimerización por etapas, 810
de velocidad de pseudo-primer orden, 770
de velocidad fotoquímicas, 804
de velocidad integradas, 771, 776t
de velocidad, interpretación, 781
de virial, 35
de Wierl, 645
del gas ideal, 20
diferenciales, 911, 912
en derivadas parciales, 912
fundamental de la termodinámica, 128
fundamental de la termodinámica química, 169
generalizada de difusión, 754
orden, 769
termodinámica de estado, 129
termoquímica, 70
Efecto amortiguador, 236
Auger, 857
Doppler, 464
fotoeléctrico, 293
isotópico cinético, 837
jaula, 829
Joule-Thomson, 91
Joule-Thomson, aparato de medición, 90
Overhauser nuclear (NOE), 556
salino cinético, 840
Stark, 470
túnel, 323, 324
Zeeman, 383
Zeeman anómalo, 383
Zeeman normal, 383
Efusión, 726
ley de Graham, 727
velocidad, 727
Ehrenfest, clasificación, 154
Einstein, fórmula, 291
relación, 750, 751
temperatura, 291
Eje de rotación impropio, 431
principal, 430
Elastómero ideal, 697
Eléctricas, propiedades, 651 y sigs.
Electricidad, producción, 881
Eléctrico, trabajo, 54t
Electrodiálisis de coloides, 705
Electrodo(s) de cloruro de plata, potencial estándar, 265, 266
de hidrógeno, 269
de plata/cloruro, 270
de referencia, 888
de trabajo, 888

de vidrio, 269, 270
de vidrio, estructura, 270
estándar de hidrógeno, 263
no polarizables, 889
polarizables, 889
procesos, 882 y sigs.
reacciones, 257
selectivo de iones, estructura, 270
sensor de gases, 270
tipos, 255, 256t
Electroforesis, 691 y sigs.
sobre gel, 691
Electrólisis, 894
velocidad de desplazamiento, 742
Electrolito(s), 255
débiles, 740, 741
fuertes, 740
grado de ionización, 741
termodinámica de las disoluciones, 245 y sigs.
Electrón(es) apareados, momento angular de spin, 364
capa cerrada, 366
con spines paralelos, 373
densidad de probabilidad, 356
detector de volumen constante, 358
difracción, 643, 644
difracción por un cristal, 294
distribución radial, 358
emitidos, energía cinética, 293, 294
energía cinética, 520
energía de desplazamiento, 499
energía de enlace, 417
energía potencial efectiva, 350
factor *g*, 383
fuerza centrífuga, 350
función de distribución radial, 358
momento angular, 352
momento angular de spin, 339
momento magnético, 382
movimiento respecto del núcleo, 348
niveles de energía, 353
números cuánticos, 352, 353t
p, 359
radio más probable, 358
radio más probable, cálculo, 359
s, penetración, 366
s, situación, 366
transición espectroscópica, 362
valor umbral de emisión, 293
vectores de spin, 340
Electronegatividad, 408
de Pauling, 408t, 945t
y apantallamiento químico, 536
Electronvolt, 4
Electroquímica de equilibrio, 245 y sigs.
dinámica, 881 y sigs.
Electroquímicos, procesos, 894 y sigs.
Electrosíntesis inorgánica, 881
orgánica, 881
Elemento de simetría, 430
dispersante, 458
Ellingham, diagrama, 230
Emisión espontánea, 462
estimulada, 802t
inducida por colisión, 802t
Empaquetamiento compacto de esferas idénticas, 639
cúbico compacto, 639
de esferas idénticas, 639
hexagonal compacto, 639
Emulsión, 704
Enantiómeros, representación, 642
Encuentro reactivo, trayectorias calculadas, 846
Energía cinética, 3, 915
cinética de una partícula, 305
cinética del electrón, 520
conformacional, 702
conservación, 51
convergencia de niveles, 481
cuantización, 4, 5, 289
de activación, 779
de activación de reacciones catalíticas, 870t, 954t
de deslocalización, 417
de disociación, 482
de disociación de enlace, 390, 402t
de enlace de los electrones, 417
de excitación, eliminación, 505
de Gibbs, 115, 118, 143, 217 y sigs., 597
de Gibbs de activación, 839, 885, 886
de Gibbs de exceso, 202
de Gibbs de formación estándar, 120t, 935t
de Gibbs de iones, 247
de Gibbs de mezcla, 171
de Gibbs de mezcla de dos gases ideales, 172
de Gibbs de mezcla, variación, 205
de Gibbs de reacción, 218
de Gibbs de reacción estándar, 219
de Gibbs de reacción y potencial de pila, 260
de Gibbs de solvatación de iones, 248
de Gibbs de solvatación estándar, 248
de Gibbs estándar de oxidación, 230
de Gibbs estándar de reducción, 231
de Gibbs, mínimo, 217
de Gibbs molares estándar, 120
de Gibbs molares parciales, 168
de Gibbs, propiedades, 130
de Gibbs y presión, 131, 133
de Gibbs y temperatura, 131
de Helmholtz, 115, 116, 596
de interacción dipolo-dipolo inducido, 666
de ionización, 353, 369t, 943t
de ionización, medida espectroscópica, 354
de los núcleos en campos magnéticos, 530
definición, 3, 48
del campo electromagnético, 6
del punto cero, 319
densidad total, 288
dispersión, 100
interna, 50, 580 y sigs.
interna como función de estado, 50
interna de un sistema y temperatura, 58
interna de un sistema y volumen, 58
interna, medición de Joule, 86
interna, propiedades, 128
interna, relación entre U y q, 580
interna, valor de β, 581
interna, variación, 52, 85, 86
interna, variación a presión constante, 87
interna, variación con el volumen, 129
interna y temperatura, 59
libre de Helmholtz, 117
media, 605
niveles, 5
niveles del electrón, 353
potencial, 3, 915
potencial de Coulomb, 3, 919
potencial de interacción, 662
potencial de interacción multipolar, 663t
potencial de Morse, curva, 481
potencial intermolecular, curva, 668
potencial molecular, curva, 391, 400, 479
potencial parabólica, 326
potencial, superficies, 842 y sigs.
potencial y separación de moléculas, 30
producción, 896
rotacional media, 605
término cuadrático, 4
traslacional media, 605
trayectoria en función de, 915
unidades, 4
vibracional media, 606
y estado, 5
y estado de la materia, 5
y sección reactiva, 826
Enfriamiento espontáneo y desigualdad de Clausius, 107
Enlace(s), constante de fuerza, 478
de hidrógeno, 667
deuterado y perfil de reacción, 837
energía de los electrones, 417
energías de disociación, 402t
entalpías de disociación, 944t
entalpías medias, 73
fosfato de alta energía, 239
longitud, 402t y sigs., 944t
orden, 402
peptídico, 702
peptídico, formación, 239
π, 392
polar, 407
σ, 391
σ, solapamiento electrónico, 392
Enlace-valencia, teoría, 390 y sigs.
Ensanchamiento Doppler, 464
por tiempo de vida, 464
Entalpía(s), 59, 597
cálculo de la variación, 62
de activación, 69t, 839
de adsorción, 861
de adsorción isostérica, 865
de atomización, 69t
de cambios físicos, 68
de combustión, 69t
de combustión estándar, 71
de descomposición, 72
de disociación de enlace, 944t
de disolución, 69t
de disoluciones electrolíticas, 246
de enlace medias, 945t
de fisioadsorción máximas, 861t, 954t
de formación, 69t
de formación estándar, 71t, 72t
de fusión, 69t
de fusión estándar, 68t, 925t
de ganancia de electrones, 69t
de ganancia electrónica estándar, 370
de hidratación, 69t
de hidratación estándar a dilución infinita, 933t
de hidratación estándar iónicas, 934t
de ionización, 69t
de ionización estándar, 369
de mezcla, 173
de mezcla de fluidos, 69t
de quimioadsorción, 861t, 954t
de reacción, 69t
de reacción estándar, 69, 113, 219
de reacción, medición no calorimétrica, 228
de reacción, variación con la temperatura, 74
de reacción y de formación, 72
de red, 933t
de sublimación, 69t
de transición, 69t
de transición estándar, 68
de un cambio químico, 69
de vaporización, 69t

de vaporización estándar, 68t, 925t
definición, 60
estándar, variaciones, 68
incremento con la temperatura, 63
medias de enlace, 73
medida de la variación, 61
variación con la temperatura, 63
variaciones a volumen constante, 88
y temperatura, 88
Entropía, 101 y sigs., 580
como función de estado, 104
conformacional, 697
de activación, 839
de exceso, 179
de gases monoatómicos, 588
de las mezclas de lípidos, 178
de mezcla, 173
de un sistema de dos niveles, variación, 584
de una transición de fase, 108
de vaporización estándar de líquidos, 935t
definición termodinámica, 102
del alargamiento del caucho, 698
del medio, variación, 103, 104
del tercer principio, 113
estadística, 582
estándar, 109t
estándar de fusión, 109t
estándar de iones en disolución, 249t
estándar de reacción, 113
estándar de transición de fase, 109t, 935t
estándar de vaporización, 109t
estándar del tercer principio, 113t, 935t
interpretación molecular, 102
medición, 111
molar, 102
molar estándar del protón en agua, 249
residual del hielo, 610
residual molar, 610
residuales, 610
variación con la temperatura, 110, 584
Enunciado de Kelvin, 106
Equilibrio ácido-base en agua, 231
criterio termodinámico, 148
de Donnan, 687
de reacciones industriales, 225
de sedimentación, 690
de una mezcla, condiciones, 193 y sigs.
de una reacción y temperatura, 226 y sigs.
entre gases ideales, 219
grado de disociación, 223
mecánico, 15
químico, 217 y sigs.
térmico, 16
termodinámico constante, 222
y presión, 225
Equipartición, principio, 4
Error, función, 331t, 942t
Escala δ de desplazamientos químicos, 532
de electronegatividades de Mulliken, 408
Kelvin, 106
termodinámica de temperatura, 106
Escape de los electrones, profundidad, 856
Esfarelita, caras del cristal, 643
estructura, 641
Especie de simetría, 439
Espectrales, líneas, intensidades, 460
Espectro(s), 346; *véase también* Espectroscopia
atómico, 292
Auger, 857
de absorción, 506
de absorción electrónica, 500
de átomos complejos, 372
de bandas, 483
de desorción en flash, 869
de fluorescencia, 506
de fluorescencia y disolvente, 507
de primer orden, 546
de resonancia Raman, 492
de rotación, aspecto, 472
de rotación pura, 465, 471
de rotación Raman, 474
de segundo orden, 546
de un interferograma, 459
de vibración Raman de moléculas diatómicas, 485
de vibración Raman de moléculas poliatómicas, 490
de vibración, rotación, 483
diagrama grotriano, 363
electromagnético, 456
fotoelectrónico del HBr, 522
líneas de transición de electrones, 376
moleculares, 292
moleculares, reglas de selección, 463
Raman, aspecto, 475
ramas, 483
rotacional de absorción, 473
Espectrofotometría, 767
Espectrometría de masas, 684, 767
Espectrómetro de absorción, 457
de ESR, 559
de NMR, 531
de onda continua, 533
fotoelectrónico, 521
Espectroscopia, 345, 455 y sigs.; *véase también* Espectro(s)
a flujos electrónicos elevados, 517
de absorción, 456
de correlación (COSY), 557
de desorción térmica, 868
de efecto túnel, 860
de emisión, 456
de estructura fina de absorción de rayos X extendida superficialmente, 858
de femtosegundo, 838
de fotoemisión, 856
de pérdida de energía electrónica, 857
de saturación, 518
electrónica Auger (AES), 857
electrónica para análisis químico (ESCA), 522
fotoelectrónica, 520, 521, 856
fotoelectrónica de rayos X, 522
fotoelectrónica ultravioleta, 521, 522
láser, 517
multifotónica, 518
Raman, 459, 492
Raman anti-Stokes coherente (CARS), 493
Raman estimulada, 518
y características moleculares, 455
Espiral, propagación, 855
ESR, 559
constante de acoplamiento hiperfino, 561
estructura hiperfina, 560, 562
influencia del spin nuclear, 560
interacción dipolo-dipolo, 563
origen de la interacción hiperfina, 563
polarización para interacción hiperfina, 564
Estabilidad de fase, 144, 147
Estadística nuclear, 476
Estado(s) correspondientes, principio, 37, 38
de referencia, 72
de Rydberg, 373
del continuo, 353
densidad, 586
ecuación, 14
estacionario y mecanismo Lotka-Volterra, 813
estándar, 188t
estándar biológico, 238
estándar de gases reales, 135
estándar de una sustancia, 68
excitado metaestable, 509
físico de una sustancia, 13
función, 83
fundamental, 353
fundamental, función de onda, 356
ligados, 353
m, energías, 382
moleculares, distribución, 570
no ligados, 353
población, 570
precursor, 867
rotacional y espectroscopia, 455
vibracional y espectroscopia, 455
Estaño, compuestos del, datos termodinámicos, 930t
hilo para soldar, 207
Ésteres, datos termodinámicos, 926t
Estérico, factor, 827
Estructura(s) cristalinas, 622, 640t
cristalinas, fracción de empaquetamiento, 640
cristalinas, número de coordinación, 640
cristalinas, refinamiento, 637
electrónica, 345 y sigs.
metálicas menos compactas, 640
primaria, 696
secundaria, 697
terciaria, 697
vibracional, 500
Etanol, entalpías de formación y combustión, 71t
espectro NMR, 534
permitividad relativa, 248t
volumen molar parcial, 167
Eteno, determinante secular, 415
estructura, 395, 396
y orbitales frontera, 415
Etino, estructura, 396
Eutéctico, 207
detección por análisis térmico, 208
Exceso, entropía, 179
funciones, 179
superficial, 710
Exciplex, curvas de energía potencial molecular, 516
láser, 516
Excitación disociativa, 802t
Excitancia, definición, 288
Expansión, 54t
adiabática reversible, 65
contra una presión constante, 54
isotérmica reversible, 55
Joule-Thomson, 114
libre, 54
reversible, 55
reversible y trabajo máximo, 55
superficial, 54t
Experimento de Davisson-Germer, 294, 295
de Joule, 86
de Stern-Gerlach, 338
LEED, aparato, 858
Explosión, 801 y sigs.
por ramificación de cadena, 801
térmica, 801
Extensión, 54t
de la reacción, 218
Extinción, 805
Extrapolación de Debye, 111

Factor(es) de compresión, 31, 32
de compresión crítico, 37

de compresión de gases, 38
de dispersión de átomos, 631, 632
de dispersión de electrones, 645
de estructura, cálculo, 635
de Franck-Condon, 501, 502
de frecuencia, 779
g del electrón, 383
nuclear *g*, 530
preexponencial, 779
Faraday, constante, 253
Fase(s) colestérica, 737, 738
condensada y presión aplicada, 150
cristalinas líquidas, 706
cúbica, 156
de un sistema, número, 194
definición, 144, 194
diagrama, 143, 144, 193 y sigs.
diagrama de eutécticos, 207, 208
diagrama de interpretación, 199
diagrama de líquido-líquido, 203
diagramas de sólido-líquido, 206 y sigs.
dispersa, 704
esméctica, 737, 738
estabilidad, 144, 147
estabilidad y temperatura, 148
límite, 144
metaestables, 144
nemática, 737, 738
pendiente de los límites, 152
posición de los límites, 152
problema, 636
regla, 193, 195
separación, 203
tetragonal, 156
transición, 144, 147
vapor sobresaturada, 158
y potencial químico, 144
Femtoquímica, 838
Fenoles, constante crioscópica, 181t
constante ebulloscópica, 181t
datos termodinámicos, 926t
Fermi-Dirac, distribución, 422
Fermión(es), 340
idénticos, 364, 365
Ferroceno excitado, 434
Ferromagnetismo, 674
Fick, ley, 728
Filamento de Nernst, 457
Física clásica, 287
clásica, fracasos, 288, 289
Fisioadsorción, 861
Floculación, 707
Fluido supercrítico, 33, 145
Flujo de haz incidente, 671
definición, 729
hidrodinámico, 670
magnético, densidad, 673
molecular, 670
newtoniano, 729
Flúor, compuestos del, datos termodinámicos, 930t
energía de ionización, 371
molécula de, estructura, 405
niveles de energía de orbitales atómicos, 407
propiedades físicas, 923t
Fluorescencia, 505 y sigs., 802t
de rayos X, 857
etapas, 506
inducida por láser, 841
Formación, entalpía, 69t
Fórmula de Boltzmann, 582
de Debye, 291
de Einstein, 291
de Lamb, 535
de London, 667
Fosforescencia, 505 y sigs., 802t
etapas, 507
Fósforo blanco, 72
compuestos del, datos termodinámicos, 930t
propiedades físicas, 923t
Fotodesviación, 520
Fotodisociación, 519
Fotografía FIM, 869
LEED, 858
Fotoisomerización, 520
Fotólisis, 798
Fotón(es), 7, 292
emisión por un átomo, 347
emitidos, cálculo, 292
Fotoquímicos, procesos, 802t
Fotosensibilización, 805
Fourier, síntesis, 635
Fracción de empaquetamiento, cálculo, 640
de recubrimiento, 861
molar, 22
Fragmentación, 802t
Franck-Condon, factores, 501, 502
principio, 500, 501
Frecuencia de colisión, 29
de Larmor, 531
Fricción, coeficiente, 950t
coeficiente y geometría molecular, 690t
Fuerza(s), constante, 326, 917
de van der Waals, 661
intermoleculares, 661 y sigs.
iónica y molalidad, 252t
restauradora, 696, 698
termodinámica, 749
termodinámica de gradiente de concentración, 749
Fugacidad, cálculo, 137
de un gas de van der Waals, 137
definición, 135
del nitrógeno, 138t
y presión, 135
Función(es) asociada de Legendre, 336
de distribución radial, 358, 735, 736
de distribución radial del sodio, 372
de estado, 83
de estado y diferenciales exactas, 83
de exceso, 179
de Mayer, 609
de onda, 296
de onda, cálculo del momento lineal, 304
de onda, condición de contorno cíclica, 333
de onda, condiciones, 301
de onda, coseno, 306
de onda, curvatura, 304, 305
de onda de partículas sobre una esfera, 337
de onda de prueba, 408
de onda de una partícula, 305
de onda degeneradas, 323
de onda, forma, 327
de onda, información, 301
de onda, interpretación de Born, 298
de onda, módulo al cuadrado, 302
de onda, momento lineal paralelo al eje, 309
de onda, normalización, 300
de onda, ortogonalidad, 307, 320
de onda para partícula en una caja bidimensional, 322
de onda, radiales hidrogenoides, 351t
de onda rotacional, 477
de onda, signo, 299
de onda sobre una esfera, 335
de onda, superposición, 306
de onda y barreras, 324
de onda y contorno inmediato, 317
de onda y densidad electrónica, 398, 401
de onda y energía cinética, 304
de partición, 595, 600
de partición, aproximaciones, 578
de partición canónica, 584 y sigs., 608
de partición de oscilador armónico, 577
de partición de sistema de dos niveles, 577
de partición de traslación, 598
de partición e información termodinámica, 586
de partición electrónica, 603
de partición, factorizaciones, 578
de partición molar estándar, 611
de partición molecular, 575, 587, 597 y sigs., 604t
de partición total, 603
de partición vibracional, 601, 602
de partición y constante de equilibrio, 611
de trabajo máximo, 117
del camino, 83
error, 331t, 942t
gaussiana, 327
propia, 303
trabajo, 294
Fusión, entalpía, 69t
incongruente, 208
y presión aplicada, 149

Gadolinio, ion, 114
Galvanizado, 899
Ganancia de electrones, entalpía, 69t
Gas(es), constante, 20t
constantes críticas, 924t
de van der Waals, coeficiente de fugacidad, 137
electrodo, 256t
espectros de rotación pura, 455
espectros de vibración, 455
estados, 13
expansión espontánea, 100
flujo de colisión, 726
ideal, 13
ideal, ecuación, 20, 35
ideal, ecuación de estado, 14
ideal, entropía de la expansión, 102
ideal, entropía de mezcla, 173
ideal, escala termodinámica de temperaturas, 17
ideal, expansión, 109
ideal, movimiento de moléculas, 725
ideal, presión parcial, 21, 22
ideal, presión y diferencia de energía, 134
ideal, propiedades de transporte, 730, 731t
ideal, relación C_V/C_p, 92
ideal, viscosidad, 732
ideales, equilibrio entre, 219
ideales, mezcla, energía de Gibbs, 172
inerte y presión de una reacción, 225
interacción de moléculas, 31
isotermas, 18
ley combinada, 19
leyes, 17
mezcla, 21
mezcla espontánea, 171
modelo cinético, 23
monoatómico, entropía, 588
para espectroscopia, 459
propiedades, 13 y sigs.
propiedades de transporte, 951t
real, 31
real, estados estándar, 135
real, potencial químico, 135
solvatación, 150
transiciones electrónicas, 500
variables reducidas, 37, 38
viscosidad, 729
Gel, 705

Gibbs, energía, 115, 118, 143, 217 y sigs., 597
energía de formación estándar, 935t
energía de una mezcla, 171
energía, influencia de la presión, 131
energía superficial, 710
energía, variación con la presión, 133
energía y temperatura, 131
energías molares parciales, 168
isoterma, 710
mínimo de energía, 217
propiedades de la energía, 130
regla de las fases, 193, 195
Gibbs-Duhem, ecuación, 169
ecuación, usos, 170
Gibbs-Helmholtz, ecuación, 132
Giro, radio de las proteínas, 696
Glaciares, fusión, 146
Glicina, 437
diagrama de Ramachandran, 703
Glicolisis, 239
y ATP, 239
Glucosa, combustión, 71
energía de combustión, 239
entalpías de formación y combustión, 71t
Gota, 157
Grado de disociación, 226
Grafito, capacidad calorífica, 63t
conversión en diamante, 143
entropía estándar de tercer principio, 113t
Gravedad, aceleración, 3
Gravimetría, 862
Grotthuss, mecanismo, 743
Grupo(s) Γ, representación matricial, 440
aproximación, 73
C, 432, 436, 955t, 956t
C, tabla de caracteres, 438, 441
C, transiciones permitidas, 449
cúbicos, 434, 957t
D, 433, 436, 956t, 957t
de rotación completa, 434
espaciales, 430
icosaédrico, 434, 958t
orden h, 439
puntual, 430, 436
puntual, determinación, 435
puntual, identificación, 434
puntual, notación, 432t
puntual O, 435
puntual T, 435
S, 433, 436
T, 435
teoría, 429 y sigs.
termodinámicos Benson, 934t
termoquímicos, 73
termoquímicos Benson, 73

Harned, pila, 266
Hartree-Fock, campo autoconsistente, 371
Haz(haces) colimados, 518
moleculares, 670
moleculares, dispositivo, 670
moleculares, estudios con, 872
moleculares, técnicas, 860
moleculares y estudio de colisiones, 841
pulsos, 872
supersónico, 670
Heisenberg, principio de incertidumbre, 308
Hélice α de un polipéptido, 702
Hélice-ovillo, transición, 704
Helio, átomo, 364
coeficiente de Joule-Thomson, 92t
diagrama de fases, 147
diagrama grotriano, 374
entropía estándar de fusión, 109t
entropía estándar de tercer principio, 113t
entropía estándar de vaporización, 109t
isótopos, 147
línea lambda, 147
molécula, configuración electrónica fundamental, 402
molécula, estructura, 401
propiedades físicas, 923t
sección de colisión, 29t
superfluido, 147
temperatura de inversión, 92t, 93
Helmholtz, energía, 115-117
Henderson-Hasselbalch, ecuación, 234
Henry, ley, 175, 185
ley de aplicación, 176
ley de constantes, 176t
Hermann-Mauguin, sistema, 432
Hermite, polinomios, 327t
Hess, ley, 71
Hexagonal, sistema, 623t
Hexano, entalpía estándar de formación, 74
Hibridación, 395
de orbitales, 394
esquemas, 396t
Hidratación, entalpía, 69t
Hidrocarburos, datos termodinámicos, 926t
Hidrogenación, 873
catalítica, 873
Hidrógeno, compuestos del, datos termodinámicos, 930t
diagrama grotriano del espectro, 363
enfriado, 478
enlaces, 667
entropía estándar de tercer principio, 113t
espectro del átomo, 346
estado fundamental, balance de energía, 356
ion-molécula, 397
molécula, 390
molécula, estructura, 401
molécula, función de onda especial, 390
molécula, spin electrónico, 391
niveles de energía, 353, 355
niveles de energía de orbitales atómicos, 407
propiedades físicas, 923t
radio medio, 357
temperatura de inversión, 93
y bromo, mecanismo de reacción, 799
y oxígeno, límites de explosión, 801
Hidrólisis, constante de velocidad, 840
de ATP, 239
Hidroxiácidos, datos termodinámicos, 926t
Hielo, entropía residual, 610
estructura cristalina, 638
formas estructurales, 146
Hierro, compuestos del, datos termodinámicos, 930t
propiedades físicas, 923t
Hiperpolarizabilidad, 655
Hipótesis, definición, 1
Hittorf, método, 746
Hückel, aproximación, 414, 415
Hund, regla, 368

Icosaedro, 434
Ideales-diluidas, disoluciones, 185
Imagen FIM, 869
Impulso nervioso, 263
Impureza controlada, 209
solubilidad, 209
Indicador, 236 y sigs.
ácido-base, 237
Índice de heterogeneidad, 683
de Miller, 625
de polidispersidad, 682
de refracción, 659t, 949t
de refracción y frecuencia incidente, 660
de refracción y polarizabilidad molecular, 659
Inducción, decaimiento libre, 550
Inhomogeneidades, dispersión en el tiempo, 752
Inserción, 802t
Integral(es), configuracional, 608
de resonancia, 409
de solapamiento, 404, 405
nulas, 444
nulas y reglas de selección, 448
Intensidad de corriente, cálculo, 744
Interacción(es) atractiva total, 668
de contacto de Fermi, origen, 543
de dispersión, 667
de London, 667
dipolo-dipolo, 563, 664
dipolo-dipolo inducidas, 666
moleculares en haces, 670
multipolares, energía potencial, 663t
repulsiva, 669
total, 669
Interferencia constructiva, región, 399
de ondas, 622
destructiva, 400
Interferograma, 458, 459
Interferómetro de Michelson, 458
Interpretación de Born, 298, 301 y sigs.
Inversión, 406, 431
de poblaciones, 509
Ion(es) amonio, constante de acidez en agua, 233t
cloruro, análisis de energías de Gibbs, 247
configuración, 369
en disolución, energía de Gibbs, 246
en disolución, entalpía, 246
en disolución, entropías estándar, 249t
en disolución, interacciones, 245
hidronio, actividad, 231
hidronio, concentración molar, 233
hidróxido, concentración molar, 233
ley de la migración independiente, 740
magnitudes de formación estándar, 246t
movilidad, 742 y sigs.
número de coordinación, 640
radios, 641t
trabajo eléctrico de carga, 248
Ion-molécula de hidrógeno, 397
Ionización, 802t
energías, 369t, 943t
entalpía, 69t
límites, 373
Isobara, 19
curva de enfriamiento, 197
Isoentálpico, proceso, 91
Isomerización, 802t
unimolecular y presión, 789
Isopleta, 199
Isoterma BET, 865
BET, representación, 865, 866
de adsorción, 862
de Freundlich, 866
de Gibbs, 710
de Langmuir, 862, 864
de los gases, 18
de Temkin, 866
de van der Waals, 36
Isótopos, separación, 518, 519

Jablonski, diagrama de, 508
Joule, 4, 50
experimento, 86

Joule-Thomson, aparato de medición del efecto, 90
coeficientes, 934t
efecto, 91

k, usos de la constante, 847t
Kammerlingh Onnes, ecuación, 35
Karplus, ecuación, 542, 543
Kelvin, enunciado, 100, 106
Kirchhoff, ley, 74, 75
Klystron, 457
Knudsen, método de determinación de presión de vapor, 728
Kohlrausch, ley, 740
Koopmans, teorema, 521
Kriptón, propiedades físicas, 923t
Kronecker, delta, 321

Lagrange, método de los multiplicadores indeterminados, 573
Laguerre, polinomio asociado, 351
Lámina plegada β, 702
Lámpara de tungsteno/yodo, 457
Laplace, ecuación, 157
Laplaciana, 335
Láser, 457
aplicaciones químicas, 517
cavidad, 510
coherencia espacial, 510
coherencia temporal, 510
coherente, 517t
de argón iónico, transiciones, 515
de colorante, 516, 517
de cuatro niveles, 510
de dióxido de carbono, 515
de estado sólido, 513
de exciplex, 516
de gas, 514
de haz colimado, 517t
de helio-neón, 514
de helio-neón, transiciones, 515
de ion argón, 514
de ion kriptón, 515
de neodimio, 513
de nitrógeno, 516
de potencia elevada, 517
de radiación monocromática, 517t
de rubí, 513
de semiconductor, 516
de tres niveles, transiciones, 509
duplicación de frecuencia, 514
etapas, 510
fijación de modos, 511, 512
longitud de coherencia, 510
modos resonantes, 510
prácticos, 513
principios generales, 509
pulsante, 517t
químicos, 516
superradiante, 516
y espectroscopia de saturación, 518
y estudio de dinámica de reacción estado a estado, 519
y transiciones precisas, 518 y sigs.
Latón-β, 156
Le Chatelier, principio, 226
Legendre, funciones asociadas, 336
Lennard-Jones, parámetros, 669
Ley combinada de los gases, 19
de Beer-Lambert, 460
de Boyle, 17, 18
de Bragg, 628
de Bragg, deducción, 627
de Charles, 19
de Curie, 673
de Dalton, 21, 198
de Debye-Hückel generalizada, 255
de dilución de Ostwald, 742
de Dulong y Petit, 290, 291
de Fick, 728
de Fick de la difusión primera, 729, 750
de Graham de la efusión, 727
de Henry, 175, 185
de Henry, aplicación, 176
de Henry, constantes, 176t, 936t
de Hess, 71
de Kirchhoff, 74, 75
de Kohlrausch, 740
de la migración independiente de los iones, 740
de los gases, 17
de Newton, segunda, 916
de Raoult, 173
de Raoult, interpretación molecular, 174
de Raoult y presión de vapor, 197
de Rayleigh-Jeans, 289
de Stefan-Boltzmann, 288
del desplazamiento de Wien, 288
generalizada de Debye-Hückel, 254
límite, 18
Límite(s) de disociación, 509
de fase, 144
de fase pendiente, 152
de fase, posición, 152
líquido-vapor, 153, 154
sólido-líquido, 152
sólido-vapor, 154
termodinámico, 585
Linde, refrigerador, 92, 93
Lindemann-Hinshelwood, mecanismo, 788
Línea(s) de conexión, 199
espectrales, anchura, 464
espectrales, intesidades, 460
espectrales, origen, 455
Lineweaver-Burk, mecanismo, 788
representación, 787
Lípidos, gases en y ley de Henry, 177
Liquida, superficie, 156
Líquido(s), estructura, 734 y sigs.
inmiscibles, destilación, 202
mezcla, entropía, 178
mezcla, idealidad, 178
movimiento, 734 y sigs.
movimientos moleculares, 738
parcialmente miscibles, 178
parcialmente miscibles, destilación, 205
parcialmente miscibles, diagrama temperaturas, 203
potencial químico, 173
puro, presión de vapor, 179
símil de esferas rígidas, 736
superficies curvas, 157
viscosidad y temperatura, 739
viscosidades, 738t
y vapor, equilibrio, 145
Litio, compuestos del, datos termodinámicos, 931t
energía de ionización, 370
propiedades físicas, 923t
Llenado progresivo, principio, 367
London, fórmula, 667
Longitud de cadena cinética, 808
de Debye y potencial de Coulomb, 252
de enlace, 944t
de onda, 6
Lotka-Volterra, mecanismo, 813
Luz, color, 499t, 946t
dispersión, 694
dispersión dinámica, 696
energía, 499t, 946t
frecuencia, 499t, 946t
polarizada, relación de fases, 661
velocidad, 7

Macromoléculas, 681 y sigs.
configuración, 696 y sigs.
conformación, 696 y sigs.
punto isoeléctrico, 708
radios de giro, 951t
Magnesio, compuestos del, datos termodinámicos, 931t
propiedades físicas, 923t
Magnéticas, propiedades, 651 y sigs., 672 y sigs.
Magnetizabilidad, 673
Magnetización, 672
de la muestra, 548
Magnetón nuclear, 530
Magnitud extensiva, definición, 2
intensiva, definición, 2
molar, definición, 2
Manómetro, 16
Máquinas reversibles, rendimiento, 105, 106
térmicas, rendimiento, 105
Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada, ecuación, 693
Masa molar, definición, 2
molar, determinación y osmometría, 183, 184
molar media, 682
molar media en número, 682
molar media viscosa, 682
reducida, 348
Maxwell, construcción, 36
distribución, 8, 9
distribución de velocidades, 26, 28, 29
relaciones, 128
Mayer, función, 609
Mecánica clásica, 5, 287
cuántica, 5, 287 y sigs.
cuántica, principios, 301 y sigs.
Mecanismo de arpón, 828
de Eley-Rideal, 871
de Grotthuss, 743
de Langmuir-Hinshelwood, 870
de Lotka-Volterra, 813
de Mars van Krevelen, 874
de Michaelis-Menten, 786
Medio, definición, 47
variación de la entropía, 103, 104
Membrana biológica, diferencia de potencial, 263
semipermeable, 182
Mercurio, compuestos del, datos termodinámicos, 931t
entropía estándar de tercer principio, 113t
propiedades físicas, 923t
tensión superficial, 156
Mesofase(s), 737
liotrópicas, 706
Mesón, spin, 339
Metabolismo aeróbico, 239
anaeróbico, 239
Metaestable, estado excitado, 509
Metal(es), aleación, 194
emisión de rayos X, 627
entropía de reacción estándar, 230
estructura, 638
extracción a partir de óxidos, 229
serie electroquímica, 268t
Metal/ion metálico, electrodo, 256t
Metal/sal insoluble, 256t
Metano, desplazamientos atómicos, 488
eje de rotación, 431
energía de Gibbs de formación estándar, 120t
enlace, 394
entalpías de formación y combustión, 71t
entropía de vaporización, 108, 109t
entropía estándar de tercer principio, 113t
Metanol, entalpías de formación y combustión, 71t
tensión superficial, 156

Metilbenceno, fracción molar, 174
Método *ab-initio*, 418
de Debye-Scherrer, 629
de Hückel, 419
de Montecarlo, 736
del polvo, 629
Hittorf, 746
semiempírico, 418
Mezcla(s) ácido nítrico/agua, 202
azeotrópica, 202
cambios físicos, estudio, 193 y sigs.
condiciones de equilibrio, 193 y sigs.
de fluidos, entalpía, 69t
de gases, 21
de líquidos, 178
de líquidos, entropía, 178
de líquidos, idealidad, 178
descripción termodinámica, 165 y sigs.
destilación, 201
energía de Gibbs, 171
entalpía, 173
entropía, 173
eutéctica, 207
hexano/nitrobenceno, diagrama de temperatura, 203, 204
isopleta, 199
paladio/hidruro de paladio, diagrama de fases, 204
sal/hielo, 207
simples, 165 y sigs.
triclorometano/propanona, 202
Micela(s) esférica, 706
formación, 706
interacción hidrófoba, 706
laminares, 706
Michaelis-Menten, mecanismo, 786
Microscopia de efecto túnel, 325, 860
de fuerzas atómicas, 860
electrónica de barrido Auger (SAM), 857
iónica de campo (FIM), 869
Microscopio de efecto túnel, 860
de fuerzas atómicas, 669, 860
Migración bajo gradientes, 729
Milimetro de mercurio, 14t
Miller, índices, 625
Mínimo de energía de Gibbs, 217
Mioglobina, estructura, 703
Miscible, sustancias, 193 y sigs.
Modelo cinético de los gases, 2, 23
de Gouy-Chapman, 882
de Halmholtz, 882
de Stern, 882
definición, 1
nuclear, 2
vectorial del momento angular, 338
Modos normales de vibración, actividad y simetría, 488
normales de vibración, especies de simetría, 487
normales de vibración, número, 485
Modulación de Stark, 471
Molalidad relativa, 187
y actividad, 187
y constantes de equilibrio, 224
y fuerza iónica, 252t
Molécula(s) anisotrópicamente polarizable, 474
campo de fuerzas, 489
conjugadas, 414
conjugadas, niveles de energía, 414
de van der Waals, 672
del período 2, 402
del periodo 2, energías de orbitales, 404
densidad de estado y equilibrio, 614, 615
diatómicas, equilibrio de disociación, 612
diatómicas, espectros de vibración de Raman, 485
diatómicas, estructura, 400 y sigs.
diatómicas heteronucleares, 407 y sigs.
diatómicas homonucleares, 392, 405
diatómicas, momento de inercia, 466t
diatómicas mononucleares, niveles de energía, 403
diatómicas, propiedades, 485t, 946t
diatómicas, vibraciones, 477 y sigs.
distinguibles, 587
efecto de la rotación, 471
en movimiento, 725 y sigs.
energía de disociación, 482
energía instantánea, 570
estructura, 389 y sigs.
estructura por difracción de rayos X, 681
forma del espectro, 489
indistinguibles, 587
lineales, densidad electrónica, 403
lineales, orientación, 486
lineales, términos espectrales, 406
líneas espectrales, 455
momento dipolar eléctrico, 479
no polares, interacción, 667
paso a estado de triplete, 507
polares, 437, 472, 652
polares e inducción de dipolo, 666
polarizabilidad, 655
poliatómicas, espectros de vibración, 488, 490
poliatómicas, estructura, 393 y sigs.
poliatómicas, modos normales de vibración, 485
poliatómicas, momento dipolar, 653
poliatómicas, orbitales moleculares, 412
poliatómicas, vibraciones, 485
propiedades coligativas, 684
propiedades magnéticas, 672 y sigs.
quiral, 437
radiación emitida, 292
simetría, 429 y sigs.
subgrupo rotacional, 601
tetraédrica, modos normales de vibración, 488
volumen excluido, 684, 685
Molecular, curva de energía potencial, 390
Molecularidad de una reacción elemental, 781
Momento angular, 331, 337, 917
angular, cuantización, 334
angular, modelo vectorial, 338, 339
angular orbital total, 378
angular, orientaciones permitidas, 338
angular, propiedades, 340
angular, representación vectorial, 333, 334
angular total, 375, 379
angular total, obtención, 378
angular y absorción de un fotón, 472
angular y momento magnético, 374
angular y número cuántico, 352
de inercia, 466t, 917
de inercia, cálculo, 467
de inercia, definición, 465
de torsión, 917
dipolar, 653t, 949t
dipolar eléctrico, 651 y sigs.
dipolar eléctrico permanente, 652
dipolar inducido, 652, 655
dipolar y campo eléctrico, 474
dipolar y electronegatividad de los átomos, 653
lineal, 915
lineal de una partícula, 916
magnético, 382
magnético de un electrón, 382
magnético inducido, 674
magnético permanente, 674
Monocapa, 709
Monoclínico, sistema, 623t
Monocristales y difracción de rayos X, 634
Monómeros, 681
Monopolo, 663
Monóxido de carbono, espectro vibracional de Raman, 486
Montecarlo, métodos, 736
Morse, curva de energía potencial, 481
Movilidad iónica, 742 y sigs.
iónica en agua, 952t, 743t
Movimiento armónico, 326
armónico simple, 917
de iones, visión termodinámica, 748
en líquidos, 734 y sigs.
interno, separación, 348
molecular, 725 y sigs.
molecular en líquidos, 738
ordenado, 49
térmico, 49
Muestra para espectroscopia, 459
Mulliken, escala de electronegatividades, 408
Multiplicadores indeterminados, 913, 914
indeterminados de Lagrange, método, 573
Multiplicidad de un término, 379
Multipolo, campo eléctrico, 664
de orden *n*, 663
eléctrico, redes de carga, 663

Neón, configuración, 368
propiedades físicas, 923t
Nernst, capa de difusión, 890
ecuación, 262
teorema del calor, 112
Nervioso, impulso, 263
Neutrón(es), difracción, 643
dispersión inelástica, 739
spin, 339
Newton, segunda ley, 916
Nitrógeno, capacidad calorifica, 63t, 64
coeficiente de fugacidad, 935t
coeficiente de Joule-Thomson, 92t
compuestos del, datos termodinámicos, 931t
energía de ionización, 371
entropía molar estándar, 111
fugacidad, 138t
molecular, 392
molecular, estructura, 392, 393, 405
propiedades físicas, 923t
sección de colisión, 29t
temperatura de inversión, 92t, 93
Nivel(es) de energía, convergencia, 481
de energía de rotación, 467
de energía de sistemas acoplados en NMR, 541
de energía de un oscilador, 326
de energía del átomo, desdoblamiento, 377
de energía del electrón, 353
de energía, distribución de Boltzmann, 224
de energía, separación, 589
electrónico fundamental degenerado, 603

NMR, 529
anchura de líneas, 551
bidimensional, 557
campo refocalizado, 556
contribución de grupos vecinos, 535, 537
contribución del disolvente, 535, 538
contribución diamagnética, 535
contribución local, 535
contribución paramagnética, 535
conversión conformacional, 553
cuadruplete, 540
de estado sólido, 557
de estado sólido, anchura de línea, 558
de núcleos fuertemente acoplados, 546
de transformada de Fourier, 547
distribución de intensidades, 540
ensanchamiento inhomogéneo, 553
estructura fina del espectro, 540
factor *g*, 560
integración de la señal, 535
magnitud de las constantes de acoplamiento, 542
niveles de energía de sistemas acoplados, 541
procesos de intercambio, 553
pulso de noventa grados, 549
técnica, 531
técnicas de pulsos, 547
tiempo de relajación longitudinal, 554
y acoplamiento spin-spin, 538
Nivelador por zonas, 210
Normalización, 299, 300
constante, 317
Notación bracket, 320
Nubes, centro de nucleación espontánea, 159
formación, 158, 159
Nucleación, 158, 159
Núcleo(s) de spin $\frac{1}{2}$, 530, 531
desplazamiento en el estado fundamental, 389
energías en campos magnéticos, 530
equivalentes, 544
idénticos, intercambio, 478
magnéticamente equivalentes, 544
químicamente equivalentes, 544
Nulidad de integrales criterio, 444
Número(s) cuántico, 317
cuántico de spin total, 378
cuántico del momento angular, 340t, 353t
cuántico del momento angular de spin, 340t
cuántico del momento angular orbital, 340t, 378
cuántico *K*, 469
cuántico magnético, 340t, 353t
cuántico magnético de spin, 340t
cuántico magnético orbital, 340t
cuántico principal, 352, 353t
cuántico y momento angular, 352
de onda, 7
de onda vibracionales, 490t, 946t
de simetría, 600, 601t
de transporte, 745, 746
de transporte, determinación, 746
de transporte, límite, 745

Observables, 304
complementarios, 310
Octaedro, 434
centro de inversión, 431
Octupolo, 663
Omisión completa del solapamiento diferencial, 419
Onda, función, 296, 301
interferencia, 622
longitud, 6
número, 7
Onda-partícula, dualidad, 292
Operación de simetría, 430
Operador(es), 302, 304, 305
hamiltoniano, 303
momento dipolar eléctrico, 463
para la energía cinética, 305
que no conmutan, 310
valor esperado, 306
y energía potencial, 304
Ópticamente activa, sustancia, 660
Orbital(es), 356 y sigs.
amolecular óptimo y conjunto de base, 409
antienlazantes, 400, 401
atómicos, 352, 404
atómicos, combinación lineal, 397
cálculo del radio medio, 356
clasificación de combinaciones lineales, 443
combinaciones lineales, 439
con solapamiento no nulo, 446
d, 361
d, superficies de contorno, 361
de campo autoconsistente, 371
de la misma especie de simetría, 446
de tipo gaussiano (GTO), 419
energía, 369
enlazantes, 399, 401
frontera del eteno, 415
H1*s*, 443
híbridos, 394-396
molecular, teoría, 396
moleculares, 397
moleculares de fluoruro de hidrógeno, 411
moleculares de sistemas poliatómicos, 412
moleculares, diagrama de niveles de energía, 401
moleculares, normalización, 397
moleculares ocupados de mayor energía, 415
moleculares ocupados de menor energía, 415
moleculares π, 402, 403, 438
ocupación a $T = 0$, 422
ocupación a T mayor que 0, 422
p, 359, 439
p, solapamiento, 402, 405, 421
p, superficies de contorno, 360
paridad, 406
plano nodal, 360
representación, 357
s, energía, 356
s, solapamiento, 421
σ, 397, 399, 438
σ, construcción, 403
σ, contorno, 398
σ de moléculas diatómicas homonucleares, 402
solapamiento, 404, 444
tabla de caracteres, 438
y reflexión, 443
y rotación, 438
y rotación respecto a un eje, 438
Orden de enlace, 402
Ordenación de largo alcance de los cristales, 735
Oregonator, 814
Oro, propiedades físicas, 923t
Ortogonalidad de las funciones de onda, 320
Ortorrómbico, sistema, 623t
Oscilación, 811 y sigs.
cuántica, 672
y duplicación del período, 816
Oscilaciones de van der Waals, 36
Oscilador armónico, 326, 327, 917
armónico, distribuciones de probabilidad, 328, 329
armónico, función de onda, 328
armónico, propiedades, 329, 330
de frecuencia alta, 289, 290
electromagnético, energía, 289
energía cinética media, 330
energía de punto cero, 327
energía potencial media, 330
niveles de energía, 326
probabilidad de estar en regiones prohibidas, 330
punto de retorno, 331
Osmometría, 182
en fase de vapor, 685
y medición de masas moleculares, 183, 184
Ósmosis, 182
Ostwald, ley de dilución, 742
Ovillo aleatorio, 697
aleatorio, cadenas restringidas, 701
aleatorio, distancia cuadrática media, 700, 701
aleatorio, distribución radial, 696
aleatorio, longitud de contorno, 700
aleatorio, probabilidad de separación, 696
Ox/Red, 257
Oxidación, 255
catalítica, 874
Oxidante, agente, 256
Óxidos, extracción de metales a partir de, 229
Oxígeno, compuestos del, datos termodinámicos, 932t
e hidrógeno, límites de explosión, 801
energía de ionización, 371
molécula de, estructura, 405
temperatura crítica, 33
Ozono, ciclo catalítico de descomposición, 812

Palanca, regla, 199, 200
Paquete de spin, 555
Par enantiomérico, 437
redox, 257
Parada eutéctica, 208
Paramagnéticos, materiales, 673, 674
Paramagnetismo independiente de la temperatura, 675
Parámetro de Arrhenius, 953t, 954t
de Arrhenius, interpretación, 781
de desdoblamiento del campo del ligando, 503
Pared adiabática, 48
diatérmica, 48
Paridad de un orbital, 406
Partición canónica, función, 584 y sigs., 608
electrónica, función, 603
función, 595
molecular, función, 575, 579 y sigs., 587, 604t
total, función, 603
vibracional, función, 601, 602
Partícula(s), carácter ondulatorio, 294
densidad de probabilidad, 335
en una caja, 316
en una caja bidimensional, 321 y sigs.
en una caja, deducción de la energía, 318, 322
en una caja, funciones de onda, 317
en una caja, momento lineal, 318

en una caja, niveles de enegía, 317
en una caja tridimensional, 323
energía cuantizada, 301
libres, energía de traslación, 319
momento lineal, 916
pesada, función de onda en una barrera, 325
posición y momento, 308
sin estructura, colisión, 836
sobre una esfera, funciones de onda, 337
Pascal, 14t
definición, 14
Patrón de difracción, 621, 633
Patterson, síntesis, 636, 637
Pauli, principio, 364, 365
Pauling, electronegatividad, 408t
Película(s) de Langmuir-Blodgett, 709
de líquido, trabajo de formación, 157
superficiales, 709
superficiales, medición de la presión, 709
superficiales, termodinámica, 710
Pendiente del límite sólido-líquido, 152
Penetración del electrón, 366
Péptidos, ángulos de torsión, 703
Permeabilidad de vacío, 673
Permitividad del medio, 657, 919
del vacío, 3, 919
relativa, 248t, 657, 919, 939t
pH, cálculo, 233
curva de la valoración de un ácido débil, 235
curva en una valoración, 236
definición, 231
medida, 269
predicción durante una valoración, 234
Pila(s), 245 y sigs.
acción reversible, 260
con transporte, 746
Daniell, 258
de almacenamiento de energía, 897
de combustible, 896
de concentración, 262
de concentración en el electrodo, 259
de concentración en el electrolito, 258
de hidrógeno/oxígeno, 896
en equilibrio, 263
galvánica, definición, 263
galvánica, reacción espontánea, 258
Harned, 266
invertida, reacción, 259
notación, 259
para la medición de potenciales estándar, 259
potencial, 260
potencial a intensidad cero, 260
potencial estándar, 262
reacción, 259
secundaria, 896
tipos, 258
p*K*, medida, 269
Planck, constante, 5, 289
distribución, 289
Plano(s) cristalinos, identificación, 624
de definición de la razón de despolarización, 491
de simetría diedrales, 431
de simetría σ, 430
externo de Helmholtz (OHP), 882
nodal del orbital, 360
separación entre, 626
Plata, compuestos de, datos termodinámicos, 932t
propiedades físicas, 923t
Platos teóricos, número, 201
Plomo, coeficiente de compresibilidad isotérmica, 87t
coeficiente de dilatación cúbica, 87t
compuestos del, datos termodinámicos, 932t
propiedades físicas, 923t
Población de un estado, 7
pOH, cálculo, 233
Poisson, ecuación, 252
Polaridad, 437
Polarizabilidad, 655, 949t
e índice de refracción, 659
y frecuencia del campo externo, 660
y frecuencia incidente, 660
y sentido de rotación de la luz, 661
Polarización, 652, 889
a altas frecuencias, 656
de concentración, 890
mecanismo, 543
molar, 658
por distorsión, 656
por orientación, 656
Polarografía de pulso diferencial, 892
Polianfolitos, 686
Polianiones, 686
Policationes, 686
Polielectrolitos, 685, 686
Polimerización, 806
en cadena, 806, 807
por etapas, 806, 807, 809
por etapas, ecuación de velocidad, 810
Polímero(s), 681
dinámica, 696
longitud de cadena, 810
sintético, polidispersión, 682
Polinomio asociado de Laguerre, 351
de Hermite, 327
Polipéptidos, 697
estructuras de orden superior, 703 y sigs.
hélices, 702
Portador de carga, aumento, 422, 423
Potasio, compuestos del, datos termodinámicos, 932t
propiedades físicas, 923t
Potencial de Coulomb y longitud de Debye, 252
de esferas rígidas, 669
de Galvani, 883
de la pila, 260
de Lennard-Jones, 669, 950t
de membrana, 263
de Mie, 669
de pila, 260
de pila a intensidad cero, 260
de pila, coeficiente de temperatura, 271, 272
de pila estándar, 262
de pila estándar, medida, 266, 267
de pila estándar y constante de equilibrio, 263
de pila estándar y potencial estándar, 264
de pila y energía de Gibbs de reacción, 260
de unión líquida, 259
de unión líquida, notación, 259
de Volta, 883
eléctrico en la doble capa, 882
electrocinético, 707
estándar, 263, 264t, 940t, 941t
estándar, aplicaciones, 267
estándar, cálculo, 271
estándar, medida, 265
externo, 883
formal, 890
químico, 134, 143, 217 y sigs.
químico de líquidos, 173
químico de mezcla de fases, 148
químico, definición, 168
químico estándar, 187
químico, gráfica, 168
químico y energía interna, 169
químico y fase, 144
químico y presión, 149
superficial, 883
y distancia al electrodo, 883
zeta, 707
Pozo cuadrado infinito, 316
cuadrado unidimensional, 321
Precesión de vectores, 383
Predisociación, 508, 509
Presión constante y variación de energía interna, 87
crítica, 33, 145
de prolapso, 710
de vapor, 33, 145, 174
de vapor de sublimación, 144
de vapor parcial, 174
de vapor y método Knudsen, 728
de vapor y presión aplicada, 150, 151
definición, 14
estándar, unidades, 14t
interna, 86
medición, 15
osmótica, 182
osmótica, cálculo, 182
parcial, 21, 22
parcial de vapor, 150
superficial, 709
superficial, medición, 709
y energía de Gibbs, 131, 133
y energía de Helmholtz, 596
y equilibrio, 225
y equilibrio de fases, 152
y frecuencia de colisión, 30
y fugacidad, 135
y potencial químico, 149
y respuesta de fusión, 149
y superficie curva de un líquido, 158
y temperatura estándar, 20
Primera energía de ionización, 369, 370
Principio *Aufbau*, 367
cero de la termodinámica, 16, 17
de Avogadro, 19
de combinación de Ritz, 347
de conmutación, 511
de correspondencia, 319
de estados correspondientes, 37, 38
de Franck-Condon, 500
de igualdad de probabilidades *a priori*, 570
de incertidumbre, 308
de Le Chatelier, 226
de llenado progresivo, 367
de Pauli, 364, 365
definición, 1
variacional, 408
Prisma de un espectrómetro, 457
Probabilidad de transmisión, 324
densidad, 302
Problema de fase, 636
Proceso(s) adiabáticos, 64
adiabáticos y trabajo, 65
endotérmico, 48, 49
endotérmico y entalpía, 67
espontáneo, 99
espontáneo, dirección, 100
exotérmico, 48, 49
exotérmico y entalpía, 67
isoentálpico, 91
multifotónicos, 518
reversible, 55
superficiales, velocidades, 867
Producto, contribución a la energía de Gibbs, 219
Profundidad de escape de los electrones, 856
Progresión vibracional, 500

Prolate, 469
Promedio en número, 682
en peso, 682
Promoción, 394
Propiedades coligativas, 177, 179
de spin nuclear, 947t
Protección catódica, 899
Proteínas, biosíntesis, 239
desnaturalización, 704
puras, monodispersión, 682
Protón, desacoplamiento, 547
spin, 339
Puente salino, 255, 259
Pulso(s) de haces, 872
técnica, 520
Punto crítico, 33, 144
de congelación, descenso, 181
de congelación estándar, 145
de congelación normal, 145
de ebullición, 144, 934t
de ebullición, ascenso, 180
de ebullición, cálculo del ascenso, 178
de ebullición estándar, 144, 145
de ebullición normal, 144
de fusión, 145, 934t
de fusión normal, 145
de silla, 843
isoelécrico, 708
triple, 144, 145

Química física, definición, 1
Quimioadsorción, 861
capacidades, 873t
estado precursor, 867
reestructuración en superficie, 858
Quimioluminiscencia infrarroja, 841
Quiralidad, 437

Radiación anti-Stokes, 460
de cuerpo negro, 288
del sincrotón, 457
electromagnética, carácter discreto, 292
electromagnética, intensidad, 621
fuentes, 457
Rayleigh, 460
segunda constante, 288
Stokes, 459
Radio(s) de Bohr, 350
de esfuerzo, 707
de giro de macromoléculas, 951t
de giro de proteínas, 696
hidrodinámico, 743
iónicos, 641t, 948t
Ramachandran, diagrama, 702
Ramas espectrales, 483-485
Raoult, ley, 173, 174
Rayleigh-Jeans, ley, 289
Rayos X, análisis, 638
X, ángulo de difracción, 628, 630
X, ausencias sistemáticas, 633
X, difracción, 627 y sigs.
X, difracción en monocristales, 634
X, difracción en polvo para el KCl, 631
X, difracción en polvo para el NaCl, 631
X, factores de dispersión, 632
X, generación, 627
X, índices de las reflexiones, 629
X, método del polvo, 629
Razón de despolarización, 491
giromagnética, 530
Reacción(es), aumento de la presión, 225
bimolecular, 781, 782
bimolecular elemental, constante de velocidad, 823
cálculo de la constante de equilibrio, 265
catalíticas, energías de activación, 870t, 954t
clases, 830
clasificación de las etapas, 798
complejas, cinética, 797 y sigs.
compuesta, energía de activación, 789
consecutivas, etapa determinante, 784
consecutivas, preequilibrio, 785
consecutivas, tiempo de inducción, 784
constante de velocidad, 768
controlada por activación, 830
controlada por difusión, 829
coordenada, 834
de Belousov-Zhabotinskii, 812
de la pila, 259
de Lotka-Volterra, concentraciones, 813
de primer orden, constante de velocidad, 773
de primer orden, datos cinéticos, 772t, 953t
de primer orden, desaparición de reactivo, 772t
de primer orden que tiende al equilibrio, 775
de segundo orden, 773, 773
de segundo orden, concentración de reactivos, 774
de segundo orden, datos cinéticos, 774t, 953t
de segundo orden, tiempo de vida media, 774
dirección espontánea, identificación, 264
elementales, 781
elementales consecutivas, 782
en cadena, 797 y sigs.
en cadena, ecuaciones de velocidad, 798
en cadena, estructura, 797
en disolución, parámetros de Arrhenius, 831
en disolución, perfil de concentración, 831
en fase de gas, parámetros de Arrhenius, 827t
en los electrodos, 257
endergónicas, 218 y sigs.
endotérmicas, 227
endotérmicas espontáneas, 119
energía de Gibbs, 218
entalpía, 69t
entalpía de las etapas, 71
entre iones, 840
enzimáticas, 786
enzimáticas, constante catalítica máxima, 787
enzimáticas, velocidad máxima, 787
espontánea, 217
estado de transición, 834
estándar, energía de Gibbs, 248
etapa de barrido, 798
etapa de inhibición, 798
etapa de iniciación, 798
etapa de propagación, 798
etapa de terminación, 798
etapas de ramificación, 798
exergónicas, 218 y sigs.
exotérmicas, 227
expresión de las actividades, 222
expresión de las fugacidades, 222
fotólisis de flash, 767
fotoquímicas, 803 y sigs.
fotoquímicas, rendimiento cuántico, 803, 804
límite de control por difusión, 830
medida del avance, 766
método de extinción, 767
método de flujo, 767
método de las velocidades iniciales, 770, 771
método de relajación, 777
moleculares, dinámica, 823 y sigs.
orden, 781
oscilantes, 813
planteamiento, 220
preequilibrio y energías de activación, 790
primer límite de explosión, 801
proceso en modo complejo, 846
proceso en modo directo, 846
que tiende al equilibrio, 775 y sigs.
químicas, velocidad, 765 y sigs.
redox, 256
segundo límite de explosión, 801
sistemas con, 208
sobre superficies sólidas, 853 y sigs.
técnica de salto de presión, 777
tercer límite de explosión, 801
tiempo de vida media, 773
trayectorias clásicas, 846
unimolecular, 782, 788
variación de la concentración con el tiempo, 783
velocidad, 767
velocidad controlada por difusión, 831
velocidad, definición, 768
velocidad y temperatura, 779
y número de fases, 194
y salto de temperatura, 777
zonas de explosión, 801
Reactivo, concentración, 833
Reconstrucción catalítica, 874
Recorrido libre medio, 30
Red(es) de Bravais, 623, 624
espacial, 622
π, 417, 418
Redox, electrodo, 256t
par, 257
reacción, 256
Reducción, 255
Reductor, agente, 256
Refinado por zonas, 209
por zonas, diagrama temperatura-composición, 209
Reflexión, 430
Refracción, índice, 659t, 49t
Refrigerador de Linde, 92, 93
Regla de Corey-Pauling, 702
de Hund, 368
de la palanca, 199, 200
de las fases, 193, 195
de relación de radios, 641
de Schulze-Hardy, 708
de selección de integrales nulas, 448
de selección de Laporte, 503
de selección específica, 463
de selección general, 463
de selección rotacional, 471
de Trouton, 108
de Walden, 752
Rejilla de difracción, 458
Relación de de Broglie, 295
de Einstein, 750, 751
de Green-Kubo, 748
de Maxwell, 128
de probabilidad de Sayre, 637
lineal de energía libre (LFER), 839
Relajación, 777
de spin, 551
longitudinal, 552
longitudinal, tiempo, 551
spin-red, tiempo, 551
transversal, tiempo, 552
Representación(es) de Birge-Sponer, 482, 483
de Tafel, 888, 889
irreducibles, 439
Repulsión molecular, 31
Resistencia de una disolución, 739
Resonancia, condición, 531

de ^{13}C, desplazamientos químicos, 534
de distintos núcleos, 533, 534
de ^{1}H, desplazamientos químicos, 534
de spin electrónico, 559; *véase también* ESR
en doblete, 539
en triplete, 539
experimento básico, 531
integral de, 409
magnética, 529 y sigs.
magnética nuclear, 529; *véase también* NMR
paramagnética electrónica (EPR), 559
Raman, espectros, 492
Respiración aeróbica, metabolismo, 239
Rice-Herzfeld, mecanismo, 798
Ritz, principio de combinación, 347
Rodamina G, espectro de absorción, 516
Romboédrico, sistema, 623t
Rotación, 315, 331 y sigs., 917
con ángulo mágico (MAS), 558
cuantización, 334
cuantizada, origen cualitativo, 332
en dos dimensiones, 331
niveles de energía, 467
óptica, ángulo, 661
pura, espectros, 465
Raman, espectros, 474
reglas de selección, 471
tridimensional, 335 y sigs.
tridimensional y ecuación de Schrödinger, 335
y función de partición, 598
Rotor asimétrico, 467
asimétrico, momentos de inercia, 466
esférico, 467, 468
esférico, momento de inercia, 466t
esférico, niveles de energía, 468
lineal, 467, 470
lineal, momento de inercia, 466t
lineal, niveles de energía, 468, 473, 476
lineal polar y campo eléctrico, 471
rígido, clasificación, 467
rígido, espectro Raman, 475
simétrico, 467, 469
simétrico, eje principal, 469
simétrico, momento de inercia, 466t
Rutenoceno, 434
Rydberg, constante, 346, 353
estados, 373

Sacarosa, biosíntesis, 239
entropía estándar de tercer principio, 113t
Sackur-Tetrode, ecuación, 588
Sal gema, estructura, 640, 641
Salto de temperatura, 777, 778
SATP, 20
Sayre, relación de probabilidad, 637
Schoenflies, sistema, 432
Schrödinger, ecuación, 296, 316
ecuación y trayectoria circular, 332
ecuación para la barrera, 324
ecuación y rotación tridimensional, 335
Sección de colisión, 924t
de colisión reactiva, 827
de dispersión diferencial, 671
de estado a estado, 842
Secular, determinante, 414
Sedimentación, 688
constante, 689
equilibrio, 690
velocidad, 688
Segunda constante de radiación, 288
energía de ionización, 369
Selector de velocidades, 29
Semi-reacción, 256
Semiconductor, 420, 422, 423
III/V, 208
Semipila, 255
Separación de fases, 203
entre planos, 626
Serie de Balmer, 346
de Clebsch-Gordan, 378
de Lyman, 346
de Paschen, 346
electroquímica, 267
electroquímica de los metales, 268t
Silicio, compuestos del, datos termodinámicos, 932t
Simetría(s), combinaciones lineales adaptadas, 447
de los orbitales, 438
esenciales, 623
molecular, 429 y sigs.
número, 600, 601t
operaciones del grupo, 439
y actividad de los modos normales, 488
y clasificación de moléculas, 432 y sigs.
y polaridad de moléculas poliatómicas, 653
Simulación dinámica bidimensional, 736
Sincrotón, anillo de almacenamiento, 457
Singulete, 373, 374
representación vectorial, 379
Síntesis de Fourier, 635
de Patterson, 636, 637
Sistema(s), 47
abierto, 47, 48
adiabático, 48
adiabático, cambio de estado, 52
agua/nicotina, diagrama temperatura-composición, 205
agua/trietilamina, diagrama temperatura-composición, 205
aislado, 48
antimonio/bismuto, 206
binario, diagrama temperatura-composición, 206
bivariante, 195
cerrado, 47, 48
cerrado, variación de energía interna, 51
con dos grados de libertad, 195
cristalinos, 623t
de dos componentes, 197 y sigs.
de dos componentes, presión de vapor, 197
de dos componentes, varianza, 197
de dos niveles, energía total, 581
de un componente, 196 y sigs.
de un componente, diagrama de fases, 196 y sigs.
definición, 47
diatérmico, 48
líquido nitrobenceno/hexano, 205
nicotina/agua, 205
paladio/hidrógeno, 205
que reaccionan, 208
sodio/potasio, diagrama de fases, 209
Sobrecalentamiento de líquidos, 159
Sobrepotenciales bajos, límite, 887
de celda, 894
de polarización, 890
elevados, límite, 888
Sobresaturación de la fase vapor, 158
Sodio, compuestos del, datos termodinámicos, 932t
energía de ionización, 371
funciones de distribución radial, 372
líneas D, 376
propiedades físicas, 923t
Sol, 704
Solapamiento de orbitales, 404
diferencial, omisión completa (CNDO), 419
integral, 404, 405
orbital, 444
Solfatación del gas, 150
Sólido(s), electrón expulsado, 857
ferroeléctrico, 652
inmiscibles, diagrama de fases, 207
iónico, estructura, 638
molecular, estructura, 638
superficie plana, 854
teoría de bandas, 420
Solubilidad, 181
constantes, 268
y equilibrio heterogéneo, 181
y temperatura, 182
Soluto(s), actividad, 185
desviaciones de la idealidad, 186
medida de la actividad, 186
presión de vapor, 175
reales, 186
y disolvente sólido, 177
y ley de Henry, 185
y vapor del disolvente, 177
Solvatación estándar, energía de Gibbs, 248
Spin, 339
abundante, especies, 547
antiparalelos, energía de acoplamiento, 546
correlación, 368
diluido, especie, 547
eco, 555
heteronuclear, sistema, 546
homonuclear, sistema, 546
nuclear, propiedades, 530t, 947t
paquete, 555
paralelos, energía de acoplamiento, 546
relajación, 551
semientero, partículas con, 340
Stark, efecto, 470
modulación, 471
Stefan-Boltzmann, constante, 288
ley, 288
Stern-Gerlach, experimento, 338
Stern-Volmer, representación, 806
Stirlong, aproximación, 572
Stokes, ecuación, 690
Stokes-Einstein, ecuación, 690
STP, 20
Subcapa del átomo, 355
Subenfriado de líquidos, 159
Sublimación, entalpía, 69t
Sulfato potásico, volumen molar parcial, 171
Sulfuro de hidrógeno, entropía estándar de vaporización, 109t
Superficie(s), actividad catalítica, 870 y sigs.
atractivas, 845
composición, 855
curva de un líquido, 157
curva y presión, 158
de contorno, 356
de energía potencial, 842 y sigs.
de energía potencial atractiva, 845
de energía potencial, diagrama de contorno, 842

de energía potencial repulsiva, 845
desarrollo, 853 y sigs.
líquida, 156
movilidad sobre, 869
repulsivas, 845
técnicas de alto vacío, 855
técnicas de ionización, 856
Superposición, 306
Susceptibilidad magnética, 672, 673t, 950t
magnética de volumen, 673
magnética, medición, 673
magnética molar, 673
Sustancia, cantidad, 2
definición, 2
pura, potencial químico, 134
Sustrato, 853

Tabla de caracteres, 438, 441
Tampón, disoluciones, 236 y sigs.
Técnica capilar, 755
de haces cruzados, 671
de inversión-recuperación, 554
de la separación de variables, 321
de pulsos, 520
del diafragma, 755
Temperatura, 16
crítica, 33, 145
crítica de disolución, 204 y sigs.
de Boyle, 32
de Curie, 674
de Debye, 292
de ebullición, 144
de Einstein, 291
de Flory, 685
de fusión, 145
de fusión y presión, 149
de gas ideal, escala termodinámica, 17
de inversión, 934t
de inversión superior, 92
de Kraft, 706
de Néel, 674
de rotación, 599t
de transición, 144
de transición y entropía, 108
de vibración, 599t
e incremento de entalpía, 63
en la expansión adiabática reversible, 65
niveles de energía y poblaciones, 583
termodinámica, 106
y capacidad calorífica, 63t, 606, 607
y capacidad calorífica molar, 925t
y conductividad eléctrica, 422
y distribución de Boltzmann, 228
y energía de Gibbs, 131
y energía interna, 58, 59
y ensanchamiento Doppler, 464
y entalpías de reacción, 74
y equilibrio de una reacción, 226 y sigs.
y estabilidad de fase, 148
y flujo energético, 16, 17
y frecuencia de colisión, 30
y función de distribución radial, 735
y ocupación de orbitales, 422
y presión ambiente estándar, 20
y tensión superficial, 159
y variación de entalpía, 63, 88
y variación de entropía, 110
y velocidad de reacción, 779
Tensioactivo, 704 y sigs.
Tensión antisimétrica, 486
simétrica, 486
superficial, 156, 936t
superficial y temperatura, 159
Teorema de Koopmans, 521
del calor de Nernst, 112
del virial, 330
Teoría cuántica, 287 y sigs.
de bandas de los sólidos, 420
de colisiones, 824
de Debye-Hückel, 251
de Debye-Hückel-Onsager, 748
de grupos, 429 y sigs.
definición, 1
del complejo activado, 834
del enlace-valencia, 390 y sigs.
del orbital molecular, 396
DLVO, 707
Término(s) de rotación, 468
espectrales, 377, 406, 407
espectrales, obtención, 380
espectrales Σ, 407
vibracionales, 479
Termodinámica, 47
de las películas superficiales, 710
de mezclas de líquidos, 178
ecuación fundamental, 128
estadística, 569 y sigs., 595 y sigs.
Primer Principio, 47 y sigs., 51, 52, 83 y sigs.
principio cero, 16, 17
química, ecuación fundamental, 169
Segundo Principio, 99-101
Tercer Principio, 112, 113
Termodinámicos, datos de compuestos inorgánicos, 927t, 928t, 933t
datos de compuestos orgánicos, 926t, 927t
Termólisis, 798
Termómetro, 17
Termoquímica, definición, 67
Terraza, defectos, 854
Tetracloroetano y ciclopentano, mezcla termodinámica, 178
Tetracloruro de carbono, entropía estándar de vaporización, 109t
Tetraedro, 434
Tetragonal, fase, 156
sistema, 623t
Tiempo de relajación longitudinal, 551
de relajación spin-red, 551
de relajación spin-spin, 552
de relajación transversal, 552
de vida, 464
de vida colisional, 465
Tornillo, dislocación, 854
eje, 854
Torr, 14t
Trabajo, consecuencias en el medio, 49
de expansión, 53
de formación de película de líquido, 157
definición, 48
eléctrico de carga de un ion, 248
eléctrico de carga en el vacío, 248
máximo, 116
máximo disponible, cálculo, 118
máximo no de expansión, 119
máximo y proceso reversible, 55
realizado en la producción de un gas, 55
tipos, 54t
y calor en un sistema, 51
y procesos adiabáticos, 65
Transferencia de calor, 57
Transformada de Fourier, 458, 547
Transición(es), anchura natural, 465
banda paralela, 488
banda perpendicular, 488
con cambio de paridad, 503
conductor-superconductor, 155
d-d, 503, 504
de fase, 144, 147
de fase, clasificación de Ehrenfest, 154
de fase de primer orden, 154, 155
de fase de segundo orden, 155
de fase exotérmica, 108
de transferencia de carga, 504
electrónicas, 499 y sigs.
electrónicas características, 500 y sigs.
electrónicas, estructura vibracional, 500
electrónicas y respuesta del núcleo, 500
entalpías, 69t
espectroscópicas permitidas, 362
espectroscópicas prohibidas, 362
fundamental, 481
g-g, 504
intensidad, 461
lambda, 155
momento dipolar, 362
orden-desorden, 156, 157
Raman, aspectos de simetría, 490
regla de selección, 362
rotacionales, 471
temperatura, 144
tipos, 502
vertical, 500
Transmitancia, 460
Transporte de gases ideales, propiedades, 731t
de gases, propiedades, 729t
número límite, 745
propiedades de gases, 951t
propiedades de una sustancia, 725
Traslación, 315 y sigs.
función de partición, 598
Trayectoria circular y ecuación de Schrödinger, 332
Triclínico, sistema, 623t
Triple enlace del etino, 396
Triplete, 373, 374
representación vectorial, 379
Trouton, regla, 108
Tumbling, 489

Ultracentrífuga, 688
Ultrapureza, 209
Ultravioleta cercano, fuente, 457
Unión diodo, estructura, 517
n-p, 516
Uranio, propiedades físicas, 923t

Vacío electromagnético, 289
Valor esperado del operador, 306
propio del operador, 303
Valoración ácido-base, 233
ácido-base, curva del pH, 235, 236
ácido-base, predicción del pH, 234
ácido-base, punto estequiométrico y pH, 237
van der Waals, características de la ecuación, 37
coeficientes, 34, 37, 924t
ecuación, 34, 35, 137
fiabilidad de la ecuación, 36
fuerzas, 661
isotermas, 36
molécula, 672
oscilaciones, 36
van't Hoff, ecuación, 227
Vapor, composición, 198
presión, 33
y líquido, equilibrio, 145
Vaporización del agua, 48
entalpía, 69t
entalpía estándar, 68
velocidad, 174
Variables reducidas de un gas, 37
técnica de separación, 321
Varianza, 195

Vector, magnetización, 547
Velocidad angular, 917
constante, 836
cuadrática media, 24, 25
de adsorción, 861, 867
de condensación, 174
de consumo, 768
de desorción, 868
de desplazamiento de partículas, 688
de efusión, 727
de formación, 768
de reacción, análisis de correlación, 839
de reacción, definición, 768
de reacción y temperatura, 779
de sedimentación, 688
de total absorción, 462
de transferencia de carga, 884
de vaporización, 174
dispositivo para medidas electroquímicas, 888
distribución, 26
instantánea, definición, 768
iónica y función de correlación, 748
media relativa, 28
moleculares, 25
moleculares, cálculo de probabilidades, 26, 27
moleculares, distribución, 26
Vibración(es), 315, 326 y sigs.
activas en el infrarrojo, 479
de moléculas diatómicas, 477 y sigs.
de moléculas poliatómicas, 485
de moléculas poliatómicas, espectros, 488
inactivas en el infrarrojo, 479
molecular, 478
molecular, reglas de selección, 479
número de modos, 485
y capacidad calorífica, 59
Vibración-rotación, espectro, 483
Vibracional, estructura, 500
Virial, ecuación, 35
ecuación de estado, 32
segundo coeficiente, 32t, 924t
teorema, 330
Viscosidad, 692, 726
coeficiente, 730
de líquidos, 738t, 951t
de un gas, 729
de un gas ideal, 732
de un gas, medición, 732, 733
del agua y temperatura, 738
intrínseca, 693t, 951t
intrínseca, gráfica de determinación, 693
y presión, 733
y temperatura, 733
Viscosímetro de Ostwald, 692
de tambor rotatorio, 692, 693
Voltametría, 892 y sigs.
cíclica, 892, 893
de barrido lineal, 892
de pulso diferencial, 892
Voltamograma cíclico, 894
reversible, 893
Volumen constante y capacidad calorífica molar, 58
de polarizabilidad, 653t, 655, 949t
de una mezcla, 166
molar crítico, 33
molar parcial, 166
molar parcial, gráfica, 167
molar parcial, medición, 167
y variación de energía interna, 129

Walden, regla, 752
Walsh, diagramas, 412 y sigs.
Wien, ley del desplazamiento, 288
Wierl, ecuación, 645

Xenón, propiedades físicas, 923t

Yodo, compuestos del, datos termodinámicos, 933t
entropía estándar de tercer principio, 113t
estructura metálica, 197
propiedades físicas, 923t
Yunque de diamante, 197

Zeeman, efecto, 383
Zeolitas, 853
posición de los átomos, 854
Zinc, compuestos del, datos termodinámicos, 933t
propiedades físicas, 923t

Tabla periódica

Período	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	18/VIII
								1 H 1.0079										2 He 4.003
2	3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
3	11 Na 22.99	12 Mg 24.30											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
4	19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
5	37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc 98.91	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
6	55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	La-Lu	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po 210.0	85 At 210.0	86 Rn 222.0
7	87 Fr 223.0	88 Ra 226.0	Ac-Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub	113 Uut	...				

Bloque s (grupos 1–2) · *Bloque d* (grupos 3–12) · *Bloque p* (grupos 13–18)

Lantánidos	57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm 146.9	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.2	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
Actínidos	89 Ac 227.0	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np 237.0	94 Pu 239.1	95 Am 241.1	96 Cm 244.1	97 Bk 249.1	98 Cf 252.1	99 Es 252.1	100 Fm 257.1	101 Md 256.1	102 No 259.1	103 Lr 260.1

Bloque f

Masas y abundancia natural de algunos isótopos

Isótopo		m/u	Abundancia/%
H	^{1}H	1.0078	99.985
	^{2}H	2.0140	0.015
He	^{3}He	3.0160	0.000 13
	^{4}He	4.0026	100
Li	^{6}Li	6.0151	7.42
	^{7}Li	7.0160	92.58
B	^{10}B	10.0129	19.78
	^{11}B	11.0093	80.22
C	^{12}C	12*	98.89
	^{13}C	13.0034	1.11
N	^{14}N	14.0031	99.63
	^{15}N	15.0001	0.37
O	^{16}O	15.9949	99.76
	^{17}O	16.9991	0.037
	^{18}O	17.9992	0.204
F	^{19}F	18.9984	100
P	^{31}P	30.9738	100
S	^{32}S	31.9721	95.0
	^{33}S	32.9715	0.76
	^{34}S	33.9679	4.22
Cl	^{35}Cl	34.9688	75.53
	^{37}Cl	36.9651	24.4
Br	^{79}Br	78.9183	50.54
	^{81}Br	80.9163	49.46
I	^{127}I	126.9045	100

* Valor exacto

Alfabeto griego

Α, α	alfa	Ν, ν	nu
Β, β	beta	Ξ, ξ	xi
Γ, γ	gamma	Ο, o	omicron
Δ, δ	delta	Π, π	pi
Ε, ε	epsilon	Ρ, ρ	ro
Ζ, ζ	zeta	Σ, σ	sigma
Η, η	eta	Τ, τ	tau
Θ, θ	teta	Υ, υ	upsilon
Ι, ι	iota	Φ, ϕ	fi
Κ, κ	kappa	Χ, χ	chi
Λ, λ	lambda	Ψ, ψ	psi
Μ, μ	mu	Ω, ω	omega